

JUN 6 1928

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

49. Band, 1. und 2. Heft

(Mit 21 Textfiguren)

(Ausgegeben im April 1928)



Leipzig 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Beaucourt K., Über Kondensationsprodukte von Furfurol mit Säureamiden . .	1
Franke A. und Gigerl E., Untersuchungen über Benzalbildung bei Glykolen .	8
Franke A. und Stern R., Über das Glykol aus Methyläthylacetaldehyd und Benzaldehyd	21
Müller A., Über eine bequeme Darstellung von 1,4-Dioxy- <i>n</i> -butan (Tetramethylenglykol) und 1,4-Dibrom- <i>n</i> -butan	27
Gebauer-Fülneegg E. und Riesz E., Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden	31
Gebauer-Fülneegg E., Riesz E. und Ilse S., Studien über Arylsulfochloride, II.	41
Müller W. J. und Löwy O., Zur Theorie der Passivitätsercheinungen. II. Über den Zusammenhang von passivierender Stromdichte und Zeit. (Mit 16 Textfiguren)	47
Puschin N. A. und König D., Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Harnstoff enthalten. (Mit 4 Textfiguren).	75
Schmid L. und Waschkau A., Über die Konstitution des Anthochlors der gelben Dahlien	83
Schmid L. und Zentner M., Dehydrierungsversuche am Sitosterin	92
Schmid L. und Bilowitzki G., Untersuchungen über pflanzliche Sterine	98
Schmid L., Waschkau A. und Ludwig E., Alkaliverbindungen von mehrwertigen Alkoholen und Kohlenhydraten	107
Schmid L. und Zentner M., Methylierungsversuche an Stärke	111
Schmid L., Ludwig E. und Pietsch K., Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak an Glykogen	118
Andreasch R., Zur Kenntnis der Rhodanine und verwandter Verbindungen .	122
Dischendorfer O., Über <i>m</i> -Nitrobenzal-di- β -naphthol. (Mit 1 Textfigur)	133
Kohn M. und Kramer R., Über halogenierte <i>o</i> -Anisidine.	146

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kohn M. und Kramer R., Über das 3,4,5-Trichlorphenol. (Mit 1 Textfigur.)
- Kohn M. und Feldmann M. K., Darstellung des 2,6-Dibrom-*m*-Xylochinons aus dem symmetrischen Xylenol.
- Kohn M. und Gurewitsch E., Chlor- und Brompyrogalloläther.
- Hölzl F., und Viditz F., Die Alkylierung der Hexazyano-chromisäure.
- Pollak J., Gebauer-Fülneegg E. und Blumenstock-Halward E., Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. V. (Mit 1 Textfigur.)
- Pollak J. und Blumenstock-Halward E., Zur Konstitutionsermittlung der β -Naphtholdisulfochloride.
- Pollak J., Riesz Eugen und Kahane Z., Über Amino-thiophenolderivate.
- Späth E. und Wessely F., Über die wirksamen Bestandteile der echten Cotorinde und die Konstitution des Cotoins.
- Späth E., und Burger G., Über eine Synthese von Pyridinderivaten.
- Sigmund F., Über die katalytische Kernhydrierung aromatischer und fettaromatischer Aldehyde in Form ihrer Acetale. I.

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

49. Band



Leipzig 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,
Wien und Leipzig

Monatshefte für Chemie



L
I
B
R
A
R
Y
S
S
S
S
V
K
K
F

INHALT

	Seite
Beaucourt K. , Über Kondensationsprodukte von Furfurol mit Säureamiden . . .	1
Franke A. und Gigerl E. , Untersuchungen über Benzalbildung bei Glykolen .	8
Franke A. und Stern R. , Über das Glykol aus Methyläthylacetaldehyd und Benzaldehyd	21
Müller A. , Über eine bequeme Darstellung von 1,4-Dioxy- <i>n</i> -butan (Tetramethylenglykol) und 1,4-Dibrom- <i>n</i> -butan	27
Gebauer-Fülneegg E. und Riesz E. , Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden	31
Gebauer-Fülneegg E., Riesz E. und Ilse S. , Studien über Arylsulfochloride, II.	41
Müller W. J. und Löwy O. , Zur Theorie der Passivitätsercheinungen. II. Über den Zusammenhang von passivierender Stromdichte und Zeit. (Mit 16 Textfiguren.)	47
Puschln N. A. und König D. , Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Harnstoff enthalten. (Mit 4 Textfiguren.)	75
Schmid L. und Waschkau A. , Über die Konstitution des Anthochlors der gelben Dahlien	83
Schmid L. und Zentner M. , Dehydrierungsversuche am Sitosterin	92
Schmid L. und Bilowitzki G. , Untersuchungen über pflanzliche Sterine . . .	98
Schmid L., Waschkau A. und Ludwig E. , Alkaliverbindungen von mehrwertigen Alkoholen und Kohlenhydraten	107
Schmid L. und Zentner M. , Methylierungsversuche an Stärke	111
Schmid L., Ludwig E. und Pietsch K. , Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak an Glykogen	118
Andreasch R. , Zur Kenntnis der Rhodanine und verwandter Verbindungen .	122
Dischendorfer O. , Über <i>m</i> -Nitrobenzal-di- β -naphthol. (Mit 1 Textfigur.) . . .	133
Kohn M. und Kramer R. , Über halogenierte <i>o</i> -Anisidine	146
Kohn M. und Kramer R. , Über das 3, 4, 5-Trichlorphenol. (Mit 1 Textfigur) . .	161
Kohn M. und Feldmann M. K. , Darstellung des 2, 6-Dibrom- <i>m</i> -Xylochinons aus dem symmetrischen Xylenol	169
Kohn M. und Gurewitsch E. , Chlor- und Brompyrogalloläther	173
Pollak J., Gebauer-Fülneegg E. und Blumenstock-Halward E. , Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. V. (Mit 1 Textfigur.) . . .	187
Pollak J. und Blumenstock-Halward E. , Zur Konstitutionsermittlung der β -Naphtholdisulfochloride	203
Pollak J., Riesz Eugen und Kahane Z. , Über Amino thiophenolderivate . . .	213
Späth E. und Wessely F. , Über die wirksamen Bestandteile der echten Coto-rinde und die Konstitution des Cotoins	229
Hölzl F. und Viditz F. , Die Alkylierung der Hexazyano chromisäure	241
Späth E. und Burger G. , Über eine Synthese von Pyridinderivaten	265
Sigmund F. , Über die katalytische Kernhydrierung aromatischer und fettaromatischer Aldehyde in Form ihrer Acetale. I.	271
Wegscheider R. und Mehl J. , Über Systeme $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und das Existenzgebiet der Trona. (Mit 2 Textfiguren)	283
Kallan A. und Diab Y. M. , Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monoaminobenzo esäuren und der 1- und 2-Pyridinkarbonsäuren in Glykol und Glycerin	316
Kallan A. und Krakauer E. , Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Nitrobenzo esäuren in Äthylenglykol und der Naphtoesäuren in Glycerin . .	347
Feigl F. und Gleich H. , Über das Salzbildungsvermögen von Imidazolderivaten	385

IV

	Seite
Felgl F. und Bäcker E., Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität	401
Felgl F. und Deutsch A., Über Silber- und Quecksilbersalze des Amidobenzo-thiazols	413
Felgl F. und Chargaß E., Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln (I.)	417
Späth E. und Bretschneider H., Über die wirksamen Bestandteile der Para-Cotorinde. Synthese des Protocotoins und des Methylprotocotoins . . .	429
Körner E. und Hecht F., Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden, I. Teil	438
Körner E. und Hecht F., Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden, II. Teil	444
Hecht F. und Körner E., Der Thoriumgehalt der Katangapecthblende	460

Über Kondensationsprodukte von Furfurol mit Säureamiden

Von

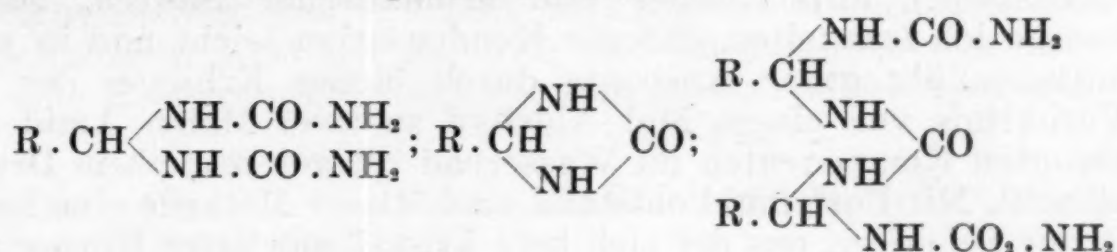
Karl Beaucourt

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie der Hochschule für Bodenkultur in Wien

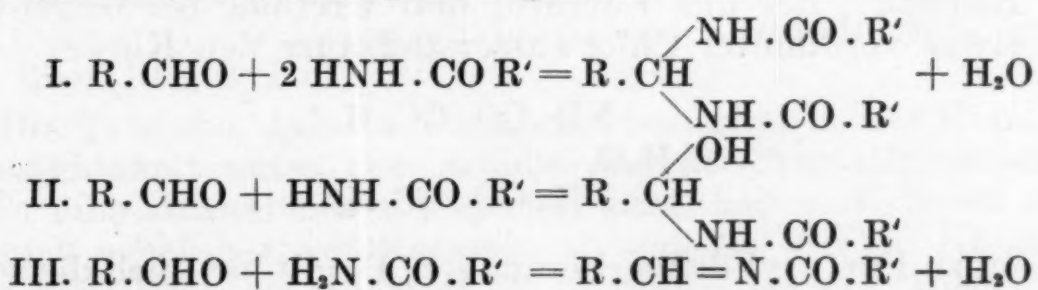
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1928)

Die bereits bekannten Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Säureamiden, bzw. deren Derivaten sind, teils auf indirektem Wege — die Säureamidkomponente kam in Form des Nitrils¹, Oxamid z. B. als Dicyan² oder Oxamäthan³ zur Anwendung —, teils auf direktem, mit oder ohne Kondensationsmittel erhalten worden.

Am frühesten sind die Kondensationen mit Harnstoff⁴ und dessen Derivaten auf direktem Wege ohne Anwendung eines Kondensationsmittels durchgeführt worden. Je nach den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe sind nach dieser Methode verschiedene Körper zu erhalten:



Mit Amiden einbasischer Säuren können Aldehyde theoretisch nach drei Gleichungen reagieren:



Nachdem bekannt geworden war⁵, daß sich Aldehyde mit Säureamiden nach einer allgemeinen Reaktion zu wohldefinierten Verbindungen vereinigen, wurden sowohl die beiden

¹ E. Hepp, Ber. 10, 1049.

² M. Berthelot und L. Pean de Saint-Gilles, Ann. 128, 338; vgl. Liebig, Ann. 113, 246, und Schiff, Ann. 151, 211. a. L. H.

³ Medicus, Ann. 157, 44.

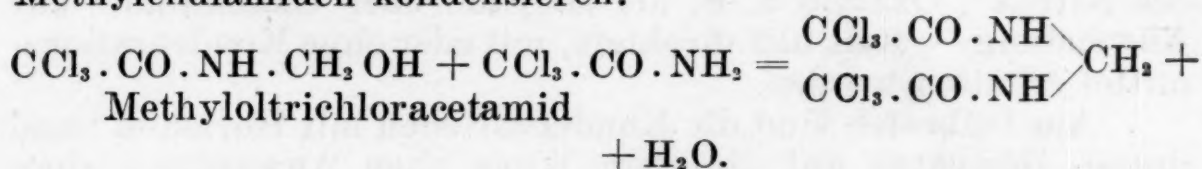
⁴ Schiff, Ann. 151, 186.

⁵ Medicus, Ann. 157, 44.

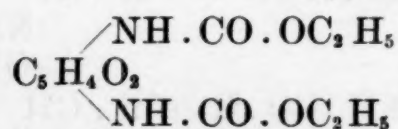
Komponenten als auch die Kondensationsmethoden verschiedentlich variiert¹.

Dabei hat sich ergeben, daß im allgemeinen die Reaktion nach Gleichung I erfolgt, daß aber halogensubstituierte Aldehyde je nach den Versuchsbedingungen nach I oder II reagieren². Körper des Schemas III sind für gewöhnlich nur durch Wasserabspaltung aus denen des Schemas II darstellbar³.

Einhorn⁴ hat festgestellt, daß Formaldehyd, ebenso wie Chloral und andere halogensubstituierte Aldehyde, die befähigt sind, Hydrate zu bilden oder wenigstens in wässriger Lösung nach der Hydratformel reagieren, mit allen Amiden ein- und mehrbasischer Säuren in ganz allgemeiner Reaktion bei Gegenwart alkalisch wirkender Kondensationsmittel Verbindungen des Schemas II geben, die dann ihrerseits, je nach den Bedingungen, einer Reihe anderer Umwandlungen unterliegen, z. B. sich mit den freien Säureamiden weiter zu den diacylierten Methylendiamiden kondensieren:



Ich untersuchte nun den heterocyclischen Aldehyd Furfurol in bezug auf seine Kondensationsfähigkeit mit Amiden einbasischer aliphatischer und aromatischer Säuren. Dabei konnte ich feststellen, daß die Kondensation leicht und in verhältnismäßig guter Ausbeute durch bloßes Erhitzen der im Verhältnis von einem Mol Aldehyd zu zwei Molen Amid gemengten Komponenten im Wasserbad bei gewöhnlichem Druck eintritt. Mit Formamid entstand nach dieser Methode eine harzartige Schmiere, aus der sich kein kristallisierbarer Körper gewinnen ließ. Die Umsetzungen waren nach Gleichung I erfolgt und führten somit, in völliger Analogie mit den Ergebnissen von Bischoff⁵, der aus Furfurol und Urethan bei Gegenwart von etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure den Körper



erhielt, zu Furfurylidenverbindungen. Damit hat auch die schon mehrfach ausgesprochene Ansicht, daß derartige Kondensationen eine allgemeine Reaktion der Aldehydgruppe darstellen, eine weitere Stütze erfahren.

¹ Eine kurze Literaturzusammenstellung findet sich bei A. Reich, Monatshefte 25, 933.

² Bischoff, Ber. 7, 628; Pinner, Ann. 179, 39; Jacobsen, Ann. 157, 245.

³ Moscheles, Ber. 24, 1803.

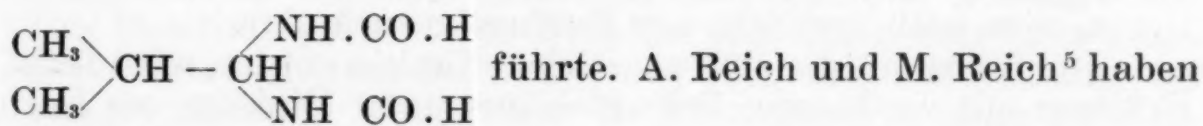
⁴ Ann. 343, 207; 361, 103.

⁵ Ber. 7, 1078.

Bei diesem einfachsten aller Verfahren gibt sich das Ende der Reaktion durch das Erstarren des Reaktionsgutes im kochenden Wasserbad zu einer rötlich gefärbten Kristallmasse zu erkennen. Die Intensität der Rotfärbung ist eine geringere, wenn das Erhitzen im getrockneten Kohlendioxydstrom — offenbar ein Schutz des Furfurols vor weitgehender Oxydation und Verharzung — vorgenommen wird. Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, daß die Ausbeute besser wird, wenn das Erhitzen gleich nach dem Erstarren der Masse unterbrochen wird¹.

Bei den Kondensationsversuchen mit Acetamid ergab die direkte Kondensation durch bloßes Erhitzen der Komponenten eine Ausbeute von 40% d. Th. Nach dem Nenckischen² Verfahren, unter Verwendung von verdünnter Salzsäure als Kondensationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, erhielt ich nur 25% d. Th. In alkoholischer Lösung³, durch Erhitzen unter Rückflußkühlung, war eine Kondensation auch nach zwölfstündiger Einwirkung nicht erfolgt.

A. Reich⁴ hat versucht, Isobutyraldehyd, mit Formamid im molekularen Verhältnis 1:2 gemengt, durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom im kochenden Wasserbad unter Rückflußkühlung zu kondensieren, jedoch mit negativem Erfolg. Resultatlos war auch dreistündiges Erhitzen dieses Gemenges im mit Kohlendioxyd gefüllten, geschlossenen Rohr auf 150° geblieben. Bei Anwendung von Pyridin als Kondensationsmittel und achtstündigem Erhitzen auf 170—180° im geschlossenen Rohr war eine Einwirkung erfolgt, die zum Isobutyliden-diformamid



noch andere Kondensationen mit Pyridin als Kondensationsmittel durchgeführt und dabei sehr schlechte Ausbeuten erzielt. (Nur im Falle Isobutyraldehyd und Acetamid 25%, sonst nicht über 10% d. Th.).

Die Tatsache, daß das Formamid bezüglich seiner Kondensationsfähigkeit unter den Amiden einbasischer aliphatischer Säuren eine Ausnahmestellung einnimmt, haben A. Reich und M. Reich scheinbar verallgemeinert und die direkte Kondensation, die ihnen bei anderen Säureamiden bessere Ausbeuten geliefert hätte, nicht mehr versucht.

Bezüglich der Ausbeute ist, wie am Beispiel Furfurol-Acetamid experimentell nachgewiesen wurde, hervorzuheben, daß

¹ Medicus, Ann. 157, 44.

² Ber. 7, 150.

³ Jacobsen, Ann. 157, 245.

⁴ Monatshefte 25, 933.

⁵ Monatshefte 25, 966.

sie bei der direkten Kondensation, sofern eine solche überhaupt ohne Kondensationsmittel erfolgt, am günstigsten ausfällt. Die von A. Reich und M. Reich erzielten Ausbeuten unter Verwendung von Pyridin als Kondensationsmittel sind jedenfalls sehr kärglich. Dies, im Verein mit den von mir beim Furfurol erreichten Ausbeuten von 30—40% d. Th., und die Tatsache, daß in alkoholischer Lösung eine Kondensation nicht möglich war, läßt jedenfalls obige Ansicht als berechtigt erscheinen.

Experimentelles.

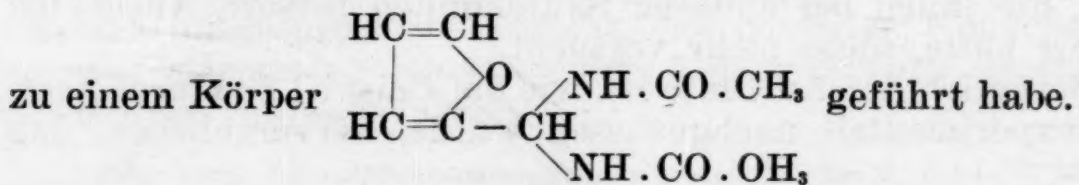
I. Einwirkung von Acetamid auf Furfurol.

Frisch destilliertes Furfurol und wasserfreies Acetamid wurden, im molekularen Verhältnis 1:2 gemengt, in einem Kölbchen mit Steigrohr im Kohlendioxydstrom im kochenden Wasserbad erhitzt. Die Masse schmolz zu einer Flüssigkeit, die nach und nach eine rötliche bis rötlichbraune Farbe annahm. Nach 3½—4stündigem Erhitzen war die Flüssigkeit im kochenden Wasserbad zu einer Kristallmasse erstarrt, während im Steigrohr ein leichter Hauch von Wasserdampf deutlich zu erkennen war.

Das Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst, die Lösung heiß filtriert und zur Kristallisation hingestellt. Aus dem Filtrate schieden sich dann auch beim Erkalten feine Nadeln aus, die ein rasches Erstarren der Lösung zu einem Kristallbrei einleiteten. Durch Umkristallisieren gereinigt, stellt die Substanz eine verfilzte Kristallmasse mit asbestartigem Glanz, rein weiß und frei von Furfurolgeruch, dar.

Die Substanz, die sich als stickstoffhaltig erwies, wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Furfurol, kenntlich durch die Rotfärbung von Anilinacetatpapier, gespalten. 12½%ige Salzsäure spaltet schon in der Kälte, was durch den charakteristischen Niederschlag von Furfurol-phloroglucid dargetan werden konnte. Erwärmen mit verdünnter Lauge bewirkt Abspaltung von Ammoniak.

Diese Versuchsergebnisse lassen im Verein mit den aus den Arbeiten von E. Roth¹, R. Schuster², L. Medicus³ und namentlich A. Reich³ und M. Reich³ sich ergebenden Analogien vermuten, daß die Kondensation nach Gleichung I erfolgt sei und



0.1643 g Substanz gaben 0.0914 g H₂O und 0.3314 g CO₂.

¹ Ann. 154, 72.

² Ann. 154, 80.

³ A. a. O.

0.2168 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8.14 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.27234 mg H⁺).

0.1660 g Substanz, in 13.1511 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 0.52°.

Berechnet für C₉H₁₂O₂N₂: H = 6.16%, C = 55.08%, N = 14.28%, M = 196.2.

Gefunden: H = 6.22%, C = 55.02%, N = 14.21%, M = 184.5.

Damit erscheint in ausreichender Weise die Konstitution dieser Verbindung als Furfuryliden-diacetamid belegt.

Die Ausbeute beträgt nach obiger Darstellungsweise 40% d. Th.

Der Körper löst sich in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol leichter, besonders leicht in heißem Alkohol. Beim Erhitzen tritt bei 170° leichte Bräunung ein und bei 197° erfolgt Schmelzen unter Zersetzung.

Ein Silbersalz des Kondensationsproduktes war nicht zu erhalten. Weder durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Silberoxyd noch durch Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung ließ sich ein Körper erhalten, dessen Silbergehalt einigermaßen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. In beiden Fällen tritt Spaltung mit nachfolgender Oxydation des Aldehyds, kenntlich durch die Ausscheidung von metallischem Silber, ein. Infolge dieser leichten Hydrolysierbarkeit des Furfuryliden-diacetamids scheiterte auch die Bildung eines salzsauren Goldchlorid-Doppelsalzes.

Auch mit verdünnter Salzsäure als Kondensationsmittel versuchte ich die Kondensation zu bewerkstelligen. Die beiden Komponenten wurden im richtigen Verhältnis gemengt und dem Gemisch dann einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt. Unter öfterem Schütteln trat nach und nach Lösung ein und am nächsten Morgen war die Flüssigkeit zu einer Kristallmasse erstarrt. Ausbeute 25% d. Th.

Beim Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung unter Rückflußkühlung war nach 12stündiger Dauer keine Einwirkung erfolgt.

II. Einwirkung von Formamid auf Furfurol.

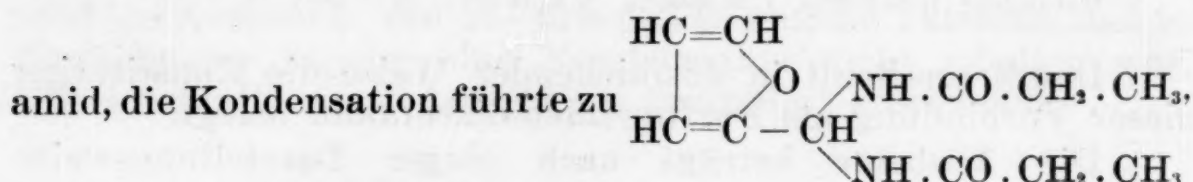
Formamid, nach der Methode von Willstätter und Wirth¹ gereinigt und so vollkommen wasserfrei erhalten, wurde im richtigen Verhältnis mit Furfurol gemengt und im Kohlendioxydstrom auf die bereits angegebene Weise erhitzt.

Dabei erhielt ich ein dunkelgefärbtes Harz von kakaoähnlichem Geruch, aus dem mit Alkohol keinerlei kristallisierbare Substanz zu isolieren war. Im Wasserdampfstrom ließ sich zwar der Riechstoff übertreiben, die weitere Untersuchung wurde jedoch aufgegeben, da es sich nur um sehr geringe Mengen eines Nebenproduktes handelte.

¹ Ber. 42, 1911, Anm. 2.

III. Einwirkung von Propionamid auf Furfurol.

In diesem Falle war die Kondensationsdauer stärker von der Menge der reagierenden Stoffe abhängig als beim Acetamid. Im übrigen liegen hier die Verhältnisse ganz analog wie beim Acet-



Furfuryliden-dipropionamid.

0.1500 g Substanz gaben 0.0969 g H₂O und 0.3251 g CO₂.

0.2551 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 8.58 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.27234 mg H').

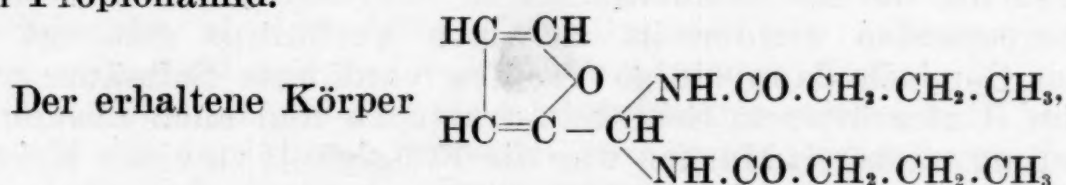
0.4131 g Substanz, in 11.7439 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 1.32°.

Berechnet für C₁₁ H₁₆ O₃ N₂ : H = 7.19%, C = 58.90%, N = 12.49%, M = 224.2.
Gefunden: H = 7.22%, C = 59.13%, N = 12.51%, M = 202.5.

Furfuryliden-dipropionamid stellt zarte, farblose Nadelchen dar, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute betrug 35% d. Th.

IV. Einwirkung von *n*-Butyramid auf Furfurol.

Die Kondensationsbedingungen waren wieder dieselben wie beim Acetamid, nur dauerte die Reaktion noch länger als beim Propionamid.



Furfuryliden-di-*n*-Butyramid kristallisiert aus heißem Alkohol in äußerst feinen, kleinen, zu kugelförmigen Aggregaten angehäuften Nadelchen und stellt so bei oberflächlicher Betrachtung eine amorphe Masse dar.

0.1742 g Substanz gaben 0.1239 g H₂O und 0.3954 g CO₂.

0.2259 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 6.77 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.27234 mg H').

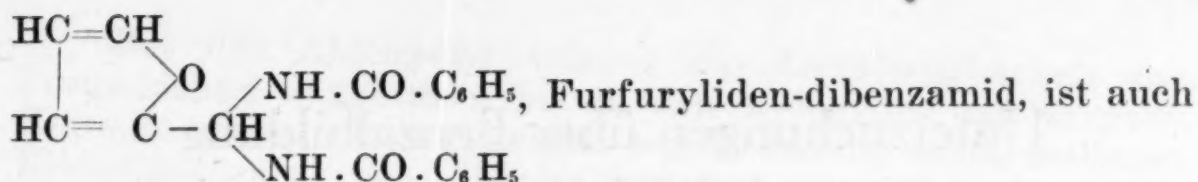
0.2753 g Substanz, in 11.5900 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 0.68°.

Berechnet für C₁₃ H₂₀ O₃ N₂ : H = 7.99%, C = 61.87%, N = 11.10%, M = 252.3.
Gefunden: H = 7.96%, C = 61.02%, N = 11.15%, M = 267.7.

Ausbeute 35—40%. Die Substanz schmilzt bei 181° unter Zersetzung.

V. Einwirkung von Benzamid auf Furfurol.

In diesem Falle war die Reaktionsdauer noch größer als bei den bisher besprochenen Amiden. Der entstandene Körper



in warmem Alkohol verhältnismäßig schwer löslich; analysenrein bildet er schwach gelb gefärbte Nadelchen von seidenartigem Glanz.

0.1766 g Substanz gaben 0.082 g H₂O und 0.4609 g CO₂.

0.2163 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 5.00 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ = 0.27234 mg H

0.3572 g Substanz, in 12.2343 g Phenol gelöst, erniedrigt den Erstarrungspunkt nach Eijkmann um 0.65°.

Berechnet für C₁₉ H₁₆ O₃ N₂: H = 5.03%, C = 79.22%, N = 8.74%, M = 320.3.

Gefunden: H = 5.08%, C = 71.26%, N = 8.74%, M = 341.4.

Die Ausbeute betrug 30—35% d. Th. Die Substanz zersetzt sich bei 185° unter Entgasung, der Rest schmilzt dann bei 188 bis 189°.

Untersuchungen über Benzalbildung bei Glykolen

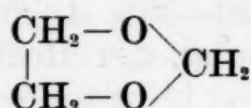
Von

Adolf Franke und Emmerich Gigerl

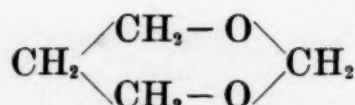
Aus dem Analytischen Universitäts-Laboratorium, Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jänner 1928)

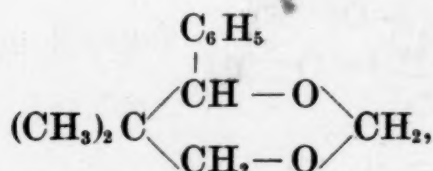
Wie die einwertigen Alkohole, so können auch die mehrwertigen mit Aldehyden Acetale bilden. Dabei entstehen heterocyclische Ringgebilde, wie



(aus Glykol und Formaldehyd¹) und Derivate homologer Aldehyde² oder



(aus Trimethylenglykol und Formaldehyd³) oder das Formal des Propandiols-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2



welches von Reik⁴ bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2 erhalten wurde.

Bei vier- und höherwertigen Alkoholen können zwei oder drei Aldehydmoleküle mit einem Molekül Alkohol sich acetalisieren und Verbindungen bilden, wie Diformalerythrit (aus 2 Molekülen Formaldehyd und 1 Molekül Erythrit) oder Triformalmannit⁵. Steigende Wertigkeit des Alkohols fördert die Acetalbildung⁶.

¹ C. r. 118, 1277—1280; 120, 107—110.

² Ann. 120, 328; Bull. 1899, 275.

³ C. 1902, II. 928; Chem. Soc. 101, 1803.

⁴ M. f. Ch. 18, 598.

⁵ Ann. 289, 20—51.

⁶ C. r. 131, 745—747.

Bei den Aldehyden scheint die Acetalisierbarkeit vom Formaldehyd angefangen bis zu den Aldehyden mit längerer Kette zu steigen. Experimentell wurde das durch die steigende Bildungswärme von höheren Acetalen gegenüber den Formaldehydacetalen wahrscheinlich gemacht¹. Was die Alkohole anlangt, so verdrängen die mehrwertigen Alkohole einwertige zum größten Teil aus ihren Acetalen².

Das alles ist für die aliphatischen Aldehyde geltend. Zu ganz ähnlichen Resultaten, die nur in mancher Hinsicht etwas abwichen, gelangte Emil Fischer in seinen Untersuchungen über die Benzaldehydacetale (Benzale) ein- und mehrwertiger Alkohole³.

Das Benzaldehydacetal (den Benzaldehyddimethyl- und Diäthyläther) gewann er durch Kochen von Benzaldehyd mit der fünffachen Menge 1%iger methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure in 50%iger Ausbeute⁴. Trotzdem der Benzaldehyd nicht so leicht und glatt reagierte wie die aliphatischen Aldehyde — es war mehrstündiges Erhitzen bis zur Beendigung der Reaktion nötig — so war die Methode wegen ihrer Einfachheit gut zu brauchen.

Die Benzale der zwei- und dreiwertigen Alkohole erhielt Emil Fischer durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Alkohol und Benzaldehyd bei 0°. Bei den höherwertigen, besonders sechswertigen Alkoholen war in Übereinstimmung mit den aliphatischen Acetalen sechswertiger Alkohole die Benzalbildung bereits so leicht zu erzielen, daß bloßes Schütteln des Benzaldehyd-Hexitgemisches mit konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur zur Benzaldarstellung ausreichte⁵.

Emil Fischers Untersuchungen zeigten, daß der Benzaldehyd im allgemeinen der Acetalbildung mit ein- und mehrwertigen Alkoholen fähig ist. Von besonderer Bedeutung für ihn war die große Leichtigkeit der Benzalbildung bei sechswertigen Alkoholen. Die Benzale dieser Alkoholgruppe sind sämtlich wohlkristallisierte, ziemlich hoch (um 200°) schmelzende Körper, die zur Charakterisierung und Identifizierung der einzelnen, isomeren Alkohole dienen können⁶.

Von den Benzalen der Glykole erwähnt Emil Fischer in seiner Arbeit nur das Benzaltrimethylenglykol, einen weißen, kristallisierten Körper vom F. P. 49—51°⁷. Das Benzal des Äthylen- und Propylenglykols konnte er nach seiner Methode

¹ A. ch. ph. (7) 23, 378, 482.

² C. 1901, I. 1146.

³ Ber. 27, 1524—1537.

⁴ Ber. 30, 3053.

⁵ Ber. 27, 1536.

⁶ Ber. 28, 1979.

⁷ Ber. 27, 1537.

nicht erhalten. Beide wurden später nach anderen Methoden dargestellt.

Hier möge auch auf die Bildung des Benzals des Propandiols-1, 3-Phenyl-1-Methyl-2, Äthyl-2 hingewiesen werden, welches auf ganz andere, bisher nicht völlig geklärte Art entsteht, worüber in der folgenden Abhandlung berichtet wird.

Die Eigenschaft des Benzaltrimethylenglykols, gut zu kristallisieren, ließ es als möglich erscheinen, daß auf diesem Wege vielleicht wohldefinierte und durch ihren Schmelzpunkt leicht unterscheidbare Glykolderivate gewinnbar wären, die zur Charakterisierung der äußerlich recht ähnlich aussehenden und oft nicht ganz konstant siedenden, dickflüssigen Glykole dienen könnten.

Gleichzeitig war es nicht ohne Interesse festzustellen, wie weit die Tendenz zur Bildung verschiedengliedriger heterocyclischer Ringe mit zwei Sauerstoffatomen im Heterocyclus unter gleichen Reaktionsbedingungen vorhanden ist¹⁾.

Wir unternahmen es daher, eine Reihe von Glykolen bezüglich ihres Verhaltens beim Behandeln mit Benzaldehyd zu untersuchen.

Die Behandlung war in allen Fällen die gleiche: Es wurde in Anlehnung an das Verfahren Emil Fischers unter Eiskühlung wasserfreies Salzsäuregas, das zwei Schwefelsäurewaschflaschen passiert hatte, in das Gemisch molekularer Mengen von Benzaldehyd und Glykol (mit geringem Überschuß des ersteren) eingeleitet, das von der Außenluft durch ein Trockenrohr abgeschlossen war. Dann wurde unter Kohlensäuredurchleiten (um Benzoessäurebildung zu verhindern) die übrige Salzsäure im Vakuum abgeraucht, mit Äther und Eisstücken im Scheidetrichter aufgenommen und mehrmals mit kaltem Wasser nachgewaschen. Hierauf wurde die ätherische Lösung mit möglichst wenig ausgeglühtem Kaliumkarbonat und unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes im Vakuum destilliert.

Nach diesem Verfahren läßt sich die Salzsäure vollständig entfernen, so daß bei der nachfolgenden Vakuumdestillation alle hydratisierenden Einflüsse vollkommen ausgeschlossen sind, die bei dem unvollkommenen Abrauchen der Salzsäure im Exsikkator nach Emil Fischer, das außerdem durch Verspritzen noch zu Verlusten führt, zum großen Teile bestehen.

Mit dieser dergestalt modifizierten Methode wurden, um die Bildung heterocyclischer Ringe mit verschiedener Gliederanzahl zu erreichen, Glykole, deren Hydroxylgruppen in verschiedener Stellung zueinander standen, benzalisiert.

Von den 1, 2-Diolen (α -Glykolen) hatte schon Emil Fischer das Äthylen- und Propylenglykol auf Benzalbildung untersucht und gefunden, daß die Reaktion so wenig glatt verläuft, daß die Isolierung eines reinen Produktes nicht gelang, eine Beobachtung, die wir beim Propylenglykol bestätigen konnten. Die

¹ Hibbert J., Am. Chem. Soc. 46, 1283.

Tendenz zur Bildung eines heterocyclischen Fünfringes ist daher unter den genannten Reaktionsbedingungen kaum vorhanden.

Wohl aber kann man die Benzale der α -Glykole nach der Methode von Hibbert¹ (langes Erhitzen molarer Mengen Glykol mit Benzaldehyd und wenig 40%iger Schwefelsäure) in guter Ausbeute erhalten. Aber auch aus den Untersuchungen Hibberts geht hervor, daß sechsgliedrige Benzalringe (aus β -Glykolen) sich leichter bilden, als fünfgliedrige (aus α -Glykolen).

In der vorliegenden Arbeit wurden noch mehrere 1, 3-Diole auf ihre Fähigkeit zur Benzalbildung geprüft. Es waren dies:

$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2 ein diprimäres β -Glykol,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Butandiol-1, 3 ein primär-sekundäres β -Glykol,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2 ebenfalls ein primär-sekundäres β -Glykol.

$(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ Pentandiol-2, 4-Methyl-2 ein sekundär-tertiäres β -Glykol und

$(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : (\text{CH}_3)_2$ Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4 ein ditertiäres β -Glykol.

Alle diese Glykole geben Benzale, wobei wie beim Benzaltrimethylenglykol sechsgliedrige Ringe mit zwei Sauerstoffatomen im Heterocyclus entstehen. Allerdings sind die einzelnen 1, 3-Diole nicht mit gleicher Leichtigkeit der Benzalbildung zugänglich. Während das diprimäre Glykol gegen 70% Ausbeute gibt, sinkt bei den primär-sekundären Glykolen die Ausbeute auf 50—60%, bei den sekundär-tertiären gegen 40% und das ditertiäre Glykol gibt kaum 20% Ausbeute.

Diese Beobachtungen stehen durchaus im Einklang mit den Untersuchungen von Delépine², der die Acetalbildung als einen der Veresterung ähnlichen Vorgang erklärt. Bei den Estern ist ja die verschieden leichte Reaktionsfähigkeit primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole von Menschutkin festgestellt worden³.

Dabei haben sich die Hoffnungen, die Benzale der oben erwähnten Glykole als kristallisierte Körper zu erhalten, nur zum Teil erfüllt. Kristallisiert war das Benzal des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2 (F. P. 35°), des Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2 (F. P. 98°) und das Benzal des Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4 (Tetramethyltrimethylenglykol) F. P. 42°. Die Ben-

¹ Hibbert J., Am. Chem. Soc. 16, 1283.

² C. r. 132, 331—334; 132, 908—971.

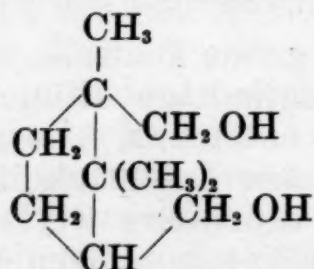
³ Ann. 195, 334; 197, 193; Ber. 15, 1445, 1572; 21, Ref. 41.

zale des Butandiols-1, 3 und des Pentandiols-2, 4-Methyl-2 waren Öle von recht scharfem Siedepunkt, der um ungefähr 20° höher liegt als der Siedepunkt des entsprechenden Glykols.

Wesentlich verschieden von den 1, 3-Glykolen reagieren die 1, 4-Glykole. Als Vertreter dieser Körperklasse wurde das Pentandiol-1, 4 gewählt, dargestellt durch Reduktion des Acetopropylalkohols.

Dieses Glykol reagierte unter dem Einfluß der gasförmigen Salzsäure nicht, wie man hätte erwarten können und wie es in der Hitze jedenfalls eintritt, unter Oxydbildung, sondern es entstehen harzige Kondensationsprodukte mit dem Benzaldehyd, aus denen ein einheitliches Produkt weder durch Destillation noch durch Kristallisation isoliert werden konnte. Es scheint also auch die Tendenz zur Bildung eines 7-Ringes mit 2 Sauerstoffatomen unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine geringe zu sein. Möglicherweise ist die Reaktion so eingetreten, daß zwei Wasserstoffatome aus den Hydroxylgruppen von je zwei Molekülen Glykol mit einem Molekül Benzaldehyd reagierten. Da jedenfalls die dabei entstehenden hochmolekularen Gebilde auf keine Art rein zu erhalten waren, lag der Gedanke nahe, kristallisierte, höhere Glykole in analoger Weise mit dem Benzaldehyd in Reaktion zu bringen, um vielleicht zu leichter kristallisierbaren Benzalen zu gelangen.

Als ein kristallisiertes Glykol mit den Hydroxylgruppen in 1, 5-Stellung wurde das Kampferglykol



(F. P. 137°), gewinnbar aus Kampfersäuredimethylester durch Reduktion mit Natrium und absolutem Amylalkohol nach Bouveault und Blanc, untersucht.

Dieses Glykol reagierte mit dem Benzaldehyd überhaupt nicht; nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds im Vakuum hinterblieb eine gelbe, harzige Masse, aus der nach dem Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Petroläther unverändertes Glykol auskristallisierte.

Es wurde auch noch ein Versuch mit einem 1, 10-Diol gemacht, das durch Reduktion von Sebacinsäurediäthylester nach Bouveault-Blanc gewonnen werden kann. Dieses Glykol ließ sich ebenfalls nicht benzalisieren und wurde aus dem Reaktionsgemisch, teils in festem Zustand, teils — soweit es sich gelöst hatte — durch Destillation unverändert zurückgewonnen.

Schließlich wurde untersucht, ob analog den 1, 2-Diolen auch die 1, 3- und höheren Diole durch einstündiges Kochen mit 1%iger, absolut alkoholischer Salzsäure Benzale geben.

Von den β -Glykolen wurde das Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2 auf diese Art benzalisiert. Es wurde gefunden, daß die Reaktion sehr glatt verläuft. Das Benzal ging bei einmaliger Vakuumdestillation nach ganz kleinem Vorlauf konstant über ($K. P_{12} = 126^\circ$), erstarrte sehr rasch in der Vorlage und zeigte sofort den richtigen F. P. von 35° . — Die Ausbeute war 65%. — Damit war gezeigt, daß die Benzalisierung der 1, 3-Diole auch in der Hitze vor sich gehen kann. Des weiteren war auch festgestellt, daß eine gefürchtete Verunreinigung durch das flüssige Benzaldehyddiäthylacetal, das im Vakuum ungefähr den gleichen Siedepunkt hat wie das Benzal des Glykols ($K. P. 220^\circ$ unter normalem Druck), nicht eingetreten war, denn selbst geringe Beimengungen würden den Schmelzpunkt des Benzals, der ohnehin sehr niedrig liegt, noch bedeutend herabdrücken und die Kristallisation erschweren.

Endlich wurde das 1, 10-Diol auch nach dieser Methode auf Benzalbildung untersucht, da bei ihm die Oxydbildung, die bei den 1, 4- und 1, 5-Diolen unter dem Einfluß der Salzsäure in der Hitze sehr rasch vor sich geht, nicht so leicht stattfindet.

Nach einstündigem Kochen mit der alkoholischen Salzsäure und Abdestillieren des Alkohols im Vakuum hatte das Glykol zum größten Teil sich unverändert ausgeschieden, wurde abfiltriert und gewaschen und zeigte nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd den richtigen F. P. 71.5° . Der Rest wurde durch Destillation im Vakuum, wobei zuerst bei 11 mm Druck Benzaldehyd ($K. P. 60-70^\circ$), dann vermutlich etwas Benzaldehyddiäthylacetal ($K. P. 115-120^\circ$) übergang, bei einem K. P. von 172° (Glykol) zurückgewonnen. — Das 1, 10-Diol ist also auch in der Hitze der Benzalbildung nicht zugänglich.

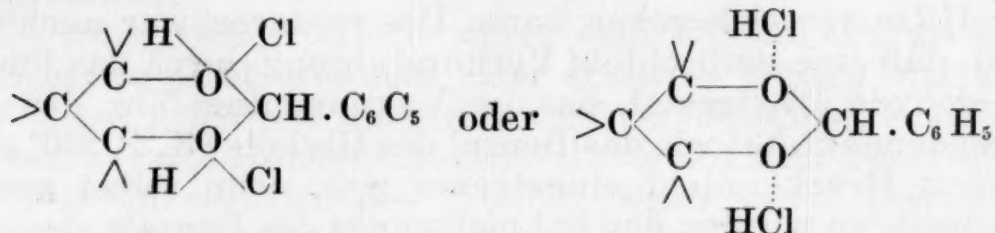
Zusammenfassend ergibt sich, daß bei der Benzalisierung in der Hitze die 1, 2- und die 1, 3-Diole Benzale bilden. Bei der Behandlung in der Kälte dagegen geben von den vizinalen und disjunktiven Glykolen nur die 1, 3-Diole Benzale. Daher scheint die Benzalbildung unter diesen Reaktionsbedingungen eine allgemeine und charakteristische Reaktion auf β -Glykole zu sein.

Hinsichtlich der Benzalbildung in der Kälte sind bei den 1, 3-Diolen nicht uninteressante Einzelheiten zu bemerken. Rein äußerlich waren Farbunterschiede der frisch behandelten, noch stark salzsäurehaltigen, eisgekühlten Produkte zu bemerken. Die Intensität der Färbung wuchs von den diprimären bis zu den ditertiären Glykolen.

Das Reaktionsprodukt des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2, also eines diprimären Glykols, war schön orangerot gefärbt mit einem Stich ins Braune, beim Butandiol-1, 3, einem primärsekundären Glykol, war die Färbung ein klar durchsichtiges Rot von ziemlich tiefem Ton, beim Pentandiol-2, 4-Methyl-2, einem sekundär-tertiären und beim Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4, einem ditertiären Glykol, war die Färbung ein so tiefes und

sattes Rot, daß sie in etwas dickerer Schichte undurchsichtig wurde und nur beim Schütteln des Kölbchens an der herabfließenden Flüssigkeit erkannt werden konnte.

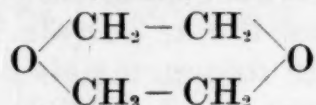
Es scheint sich hier um Anlagerungsprodukte von Salzsäure teils an Benzaldehyd, teils an die bereits gebildeten Benzale zu handeln, etwa vom Typus der Oxoniumderivate von der Struktur:



Beim Zusammenbringen mit Wasser verschwindet die Färbung selbst in der Kälte rasch, ja manchmal ist der Farbumschlag von Tiefrot in Gelblichorange momentan, besonders gut beobachtbar ist die Erscheinung bei den tertiären Glykolen.

Um zu untersuchen, ob diese Färbung nur auf Anlagerung von Salzsäure an den Benzaldehyd beruht oder das Benzal mit Salzsäure ebenfalls gefärbte Additionsverbindungen liefert, wurde das reine, fertige Benzal des Pentandiol-2, 4-Methyl-2 unter Feuchtigkeitsabschluß und Abkühlung auf 0° mit gasförmiger, wasserfreier Salzsäure behandelt. — Nach einstündiger Behandlung war die Färbung des Reaktionsproduktes über Gelb in Rot übergegangen. Das Rot war nicht so intensiv wie bei der Darstellung des Benzals, aber dafür trat eine auch dort vorhandene braunrote Fluoreszenz (braun im auffallenden, rot im durchfallenden Licht) hier um so schöner hervor.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch ein anderer cyclischer Äther des Glykols, das Diäthylenoxyd:

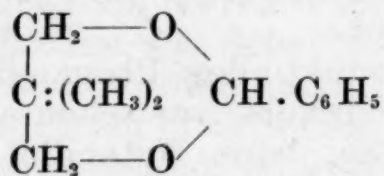


mit Schwefelsäure ebenfalls Anlagerungsprodukte zu geben vermag¹.

So sind zum mindesten Anhaltspunkte vorhanden, um die Vermutung, es handle sich hier um Oxoniumsalze, nicht unbegründet erscheinen zu lassen.

Experimenteller Teil.

Benzal des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2.



Darstellung: 1 Mol Glykol² und etwas mehr als 1 Mol

¹ C. 1907, I. 1103.

² Monatshefte 26, 43.

Benzaldehyd (5 g Glykol und 7 g Benzaldehyd) wurden vermengt. In das Gemisch wurde unter Eiskühlung gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich nach ungefähr einer Stunde ein klares, orangerot gefärbtes Reaktionsprodukt gebildet hatte. Dann wurde 3—4 Stunden unter Eiskühlung stehengelassen und schließlich unter fortwährender Kühlung und Durchsaugen eines Kohlensäurestromes die überschüssige Salzsäure im Vakuum abgeraucht. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere, größere das Reaktionsprodukt enthielt. Beide Schichten wurden im eisgekühlten Scheidetrichter getrennt. Dann wurde die obere Schicht mit Äther aufgenommen, mit Wasser und kleinen Eisstücken gewaschen und nach mehrmaligem Waschen die Ätherschicht vom Wasser getrennt; nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumkarbonat und dem Abdunsten des Äthers im Vakuum wurde das Produkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 10 mm Druck ging bis 105° Benzaldehyd und unverändertes Glykol über; dann bis 130° (Hauptmenge 121—130°) ein farbloses, leicht bewegliches Öl von schwach aromatischem Geruch, das bei völliger Reinheit unter 10 mm Druck einen K. P. von 123—124° zeigte und durch Abkühlen leicht zu weißen Kristallen erstarrte. Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergibt einen Körper vom F. P. 35°. Die Ausbeute betrug 68% der Theorie.

Analysen:

Molekulargewicht nach Beckmann

Benzol eingewogen: 17.688 g

Einwage an Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Gefunden M. G.
I. 0.1798 g	0.265°	195.6
II. 0.4558 g	0.680°	193.3
III. 0.7304 g	1.095°	192.3
Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$		192.2

Verbrennung

0.2450 g Substanz gaben

 $H_2O = 0.1813$ g

H = 8.28%

 $CO_2 = 0.6743$ g, d.

C = 75.08%

berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$

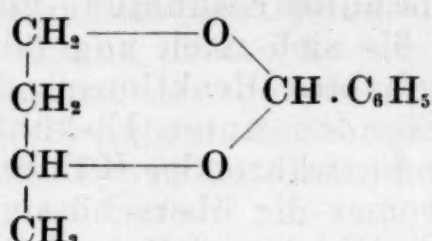
H = 8.39%

C = 74.96%

Benzalisierung des Propandiol-1, 3-Dimethyl-2, 2 in der Hitze.

4.8 g über Phosphorpentoxyd getrocknetes Diol wurden mit 4.6 g Benzaldehyd (etwas weniger als 1 Mol) gemischt und mit der fünffachen Menge 1%iger, absolut alkoholischer Salzsäure gekocht (ca. 1 Stunde). Dann wurde der Alkohol im Vakuum bei 30° abdestilliert und der Rückstand mit Sodalösung gewaschen. Hierauf wurde mit Äther aufgenommen, vom Wasser getrennt und nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum destilliert. Nach kleinem Vorlauf ging beim K. P.₁₂ 126° das Benzal konstant über, das in der Vorlage sofort erstarrte und den richtigen F. P. 35° zeigte. Ausbeute 65% der Theorie.

Benzal des Butandiol-1, 3.



5 g Butandiol-1, 3 wurden mit 7 g Benzaldehyd gemengt und darauf, wie oben erwähnt, Salzsäuregas bei 0° in das Gemisch eingeleitet. Nach einstündigem Durchleiten war das Reaktionsprodukt schön klar rot gefärbt und vermochte kein Salzsäuregas mehr aufzunehmen. Es wurde fünf Stunden in der Kälte stehen gelassen, darauf die Salzsäure im Kohlensäurestrom abgesaugt. Dann wurde mit Äther, dem Eisstücke beigemischt waren, aufgenommen, mehrmals gewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagierte, und die Ätherschicht mit frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum (9 mm) ging bei 55–60° unveränderter Benzaldehyd, bis 100° unverändertes Glykol und bei 116–117° ein farbloses, leicht bewegliches Öl über, das bei nochmaliger Destillation im Vakuum einen K.P., 117·5° nach ganz kleinem Vorlauf zeigte. Trotz vieler Bemühungen war das Öl nicht zur Kristallisation zu bringen.

Ausbeute 55·5% der Theorie.

Molekulargewicht nach Beckmann.

Benzol eingewogen 22·173 g

Einwage an Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Gefunden M. G.
I. 0·3795 g	0·498°	175·3
II. 0·8727 g	1·125°	178·4
Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$		178·2

Verbrennung

0·2276 g Substanz gaben

$\text{H}_2\text{O} = 0·1616 \text{ g}$

H = 7·95%

$\text{CO}_2 = 0·6147 \text{ g, d. i.}$

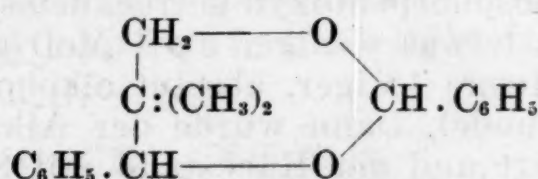
C = 73·68%

berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$

H = 7·92%

C = 74·12%

Benzal des Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Dimethyl-2, 2.



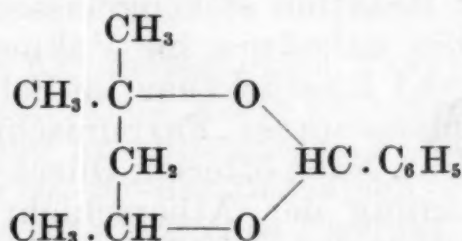
Darstellung: 5 g des reinen festen Glykols¹ (F. P. 81°) wurden mit dem doppelten Gewicht Benzaldehyd so lange geschüt-

¹ Des Reduktionsproduktes aus dem Aldol zwischen Isobutyraldehyd und Benzaldehyd, hergestellt nach Reik, Mon. 18, 599.

telt, bis der größte Teil des Diols sich in Benzaldehyd gelöst hatte. Nach Abkühlung des Gemisches auf 0° wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet und nach kurzer Zeit erstarrte das vorher flüssige Gemenge zu einem Kristallbrei. Nach einstündigem Durchleiten von Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt noch 4 Stunden unter Eiskühlung stehengelassen. Dann wurde im Kohlensäurestrom die Salzsäure abgeraucht und das kristallinische Produkt möglichst rasch an einem kühlen Ort abgesaugt, dann mit kaltem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter kalter Sodalösung gewaschen und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche vom Äther befreit. Der im Kölbchen verbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und lieferte gleich das reine Benzal vom F. P. 98°. Ausbeute 50% der Theorie.

Molekulargewicht nach Beckmann		
Benzol eingewogen 22.134 g		
Einwage an Substanz	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes M. G.
0.1306 g	0.116°	259.4
	Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₂	268.3
Verbrennung.		
0.2010 g Substanz		
H ₂ O = 0.1394 g	CO ₂ = 0.5931 g, d. i.	
H = 7.76%	C = 80.50%	
berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₂	C = 80.55	
H = 7.52		

Benzal des Pentandiol-2, 4-Methyl-2.



7 g des Glykols¹ wurden mit einem Überschuß (8 g) Benzaldehyd gemischt und durch Einleiten von Salzsäuregas benzalisiert. Schon nach kurzem Einleiten von Salzsäure färbte sich das Reaktionsprodukt intensiv dunkelrot. Es wurde 1¼ Stunden Salzsäure durchgeleitet und darauf 5 Stunden bei 0° stehengelassen. Nach dem Abrauchen der Salzsäure wurde das Gemisch mit Äther und Eiswasser geschüttelt. Dabei schlug die rote Farbe in Gelblich-orange um. Die abgetrennte und getrocknete ätherische Schicht wurde im Vakuum destilliert. Bei 9 mm Druck ging zuerst Benzaldehyd (55–60°) über, dann unverändertes Glykol bis 80°. Hierauf stieg die Temperatur rasch auf 120°. Bei 122–124° ging als Hauptanteil eine leichtbewegliche,

¹ Ber. 34, 2858. Monatshefte 22, 1070. Dargestellt durch Reduktion aus Diacetonalkohol.

wasserhelle, ölige Flüssigkeit über, die bei nochmaliger Destillation nach geringem Vorlauf einen K. P. 124° zeigte (bei 9 mm Druck). Auch dieses Benzal ließ sich trotz vieler Bemühungen nicht zur Kristallisation bringen.

Molekulargewicht nach Beckmann

Benzol 22.182 g

Einwage an Substanz

0.4167 g

Gefrierpunkts-
erniedrigung

0.475°

Gefundenes M. G.

201.7

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2$ 206.2

Verbrennung

0.2464 g Substanz

$H_2O = 0.1912$ g

H = 8.68%

$CO_2 = 0.6811$ g. d. i.

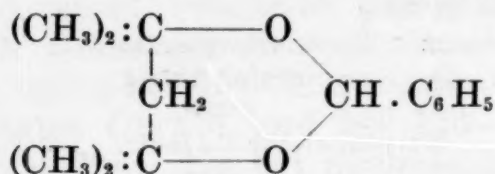
C = 75.41%

berechnet für $C_{13}H_{18}O_2$

H = 8.80%

C = 75.68%

Benzal des Pentandiol-2, 4-Dimethyl-2, 4.



4 g reines, frisch destilliertes, symmetrisches Tetramethyltrimethylenglykol¹ (aus Diacetonalkohol und CH_3MgJ) vom K. P.₁₀ = 90° wurden mit 4 g Benzaldehyd durch gasförmige Salzsäure bei 0° benzalisiert. Nach sehr kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit tiefrot und wurde dickflüssig. Nach einstündigem Durchleiten wurde das Reaktionsprodukt noch 5 Stunden bei 0° zur Beendigung der Reaktion stehengelassen. Dann wurde, wie öfter beschrieben, die Salzsäure im Vakuum abgeraucht und nachher mit Äther und Eisstückchen im Scheidetrichter durchgeschüttelt, wobei momentaner Farbumschlag von Tiefrot in Gelblich-orange eintrat. Nach öfterem Durchwaschen mit kaltem Wasser und Abtrennung der Ätherschicht wurde diese über Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 10 mm Druck ging bis 70° unveränderter Benzaldehyd und Glykol über, dann stieg die Temperatur rasch über 120° . Von 126 — 129° ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die sich in der Vorlage schwach gelblich färbte. Bei der abermaligen Destillation ergab sie ein bei 127 — 128° (10 mm) übergehendes, nicht gerade leicht bewegliches Öl von unbestimmtem, fichtennadel- und gleichzeitig bittermandelartigem Geruch. Nach starkem Abkühlen im Eiskochsalzgemisch und längerem Reiben mit einem Glasstab erstarrte das Benzal zu einem Kristallbrei. Die weißen Kristalle wurden auf einem kleinen Trichter von der geringen Menge des flüssigen Begleitstoffes durch Absaugen getrennt und sorgfältig mit verdünntem Alkohol gewaschen. Nach dreitägigem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz wurde der

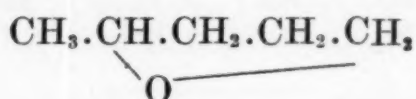
¹ Monatshefte 28, 1001.

Körper analysenrein erhalten. Weiße Kristalle vom F.P. 42°. Ausbeute 20% der Theorie.

Molekulargewicht nach Beckmann		
Benzol 22.112 g		
Einwage an Substanz	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes M. G.
0.2356 g	0.245°	221.8
	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220.2
Verbrennung		
0.1715 g Substanz gaben		
H ₂ O = 0.1414 g	CO ₂ = 0.4802 g, d. i.	
H = 9.23%	C = 76.39%	
berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O ₂		
H = 9.15%	C = 76.32%	

Verhalten des Pentandiols-1, 4 gegen Benzaldehyd.

7 g des Glykols¹ wurden mit der gleichen Menge Benzaldehyd im Kölbchen mit Salzsäuregas bei 0° behandelt. Dabei wurde das Reaktionsprodukt dunkel gefärbt und nahm halb sirupöse, halb harzige Konsistenz an. Nach dem Entfernen der Salzsäure in der früher beschriebenen Weise und Aufnehmen mit Äther wurde das Produkt der Vakuumdestillation unterworfen. Vorher aber wurde der Äther bis 60° abdestilliert und von 60—90° eine Fraktion aufgefangen, die das aus dem Glykol unter dem Einfluß der Salzsäure gebildete Oxyd, 1, 4-Oxidopentan (K. P. 79°)



enthalten sollte. In der betreffenden Fraktion war nur Äther enthalten, der aus der zähen Masse außerordentlich schwer sich entfernen ließ. Bei der anschließenden Vakuumdestillation ging bei 9 mm Druck von 60—90° der Benzaldehyd über und es hinterblieb ein verharztes, schwärzliches Produkt, aus dem sich weder Glykol zurückgewinnen ließ, noch durch Destillation oder Kristallisation ein einheitlicher Körper erhalten werden konnte. Auf eine weitere Verarbeitung des wenig einladenden Produktes wurde verzichtet.

Verhalten von Benzaldehyd gegen das Kampferglykol als Vertreter eines 1-5-Diols.

1.6 g Kampferglykol wurden mit 2 g Benzaldehyd zur Reaktion gebracht. Dabei trat trotz zwei Stunden hindurch andauernder Einwirkung der Salzsäure keine Dunkelfärbung des Gemisches ein. Nach mehrstündigem Stehen des Kölbchens im Eis wurde mit Äther aufgenommen, die Salzsäure abgeraucht, getrocknet und destilliert. Äther und Benzaldehyd gingen im

¹ Dargestellt nach Ehrental B. 22, 1196; M. 24, 351.

Vakuum über und es hinterblieb eine gelbliche, harzige Masse, aus der nach dem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Petroläther unverändertes Glykol auskristallisierte.

Verhalten des Dekandiols-1, 10 gegen Benzaldehyd.

5 g Glykol¹ wurden in ebensoviel Benzaldehyd aufgeschwemmt, wobei nur ein Teil des Glykols in Lösung ging. Dann wurde mit Eis gekühlt, Salzsäure eingeleitet und nach mehrstündigem Stehen die Salzsäure wieder abgeraucht. Darauf wurde das dunkelgefärbte Gemisch, in dem auch fester Körper vorhanden war, scharf abgesaugt und der auf dem Trichter verbleibende feste Körper mit Wasser und Äther gewaschen. Der Körper erwies sich nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd als unverändertes Glykol vom F. P. 71·5°. Das Filtrat wurde im Vakuum destilliert. Nach dem Abdunsten des Äthers und dem Abdestillieren des Benzaldehyds ging bei höherem Erhitzen bei K. P.₁₁ = 172° ebenfalls unverändertes Glykol über, so daß auch dieses Glykol nicht mit dem Benzaldehyd in Reaktion getreten war. — Ebenso war auch ein Versuch, das Dekandiol-1, 10 mit 1%iger, alkoholischer Salzsäure in der Hitze zu benzalisieren, ohne Erfolg geblieben. Das gesamte verwendete Glykol wurde unverändert zurückgewonnen.

¹ Dargestellt nach Mon. 31, 181.

Über das Glykol aus Methyläthylacetaldehyd und Benzaldehyd

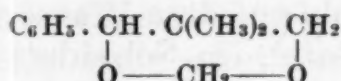
Von

Adolf Franke und Rosa Stern

Aus dem Analytischen Universitätslaboratorium, Wien

Auf Grund zahlreicher Arbeiten lassen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten für die Glykole aufstellen¹, die sich namentlich auf das Verhalten dieser Verbindungen bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure beziehen. Die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, die als wasserabspaltendes Agens wirkt, führt je nach der Konstitution des betreffenden Glykols zu verschiedenen Produkten. Aus den 1, 3-Diolen entstehen hiebei Aldehyde und Ketone² oder 1, 4-Oxyde³ oder auch Doppeloxyde, die sich aus zwei Molekülen Glykol durch Abspaltung von 2 H₂O bilden.

Einen anderen Reaktionsverlauf beobachtete Reik⁴, als er das aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd erhaltene Glykol der Formel $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$ der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unterwarf. Er erhielt hiebei einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der auch aus der Phenylloxypivalinsäure $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ durch Abspaltung von CO₂ und H₂O entsteht, und den Methylenäther des Glykols:



Diese Reaktion läßt sich so erklären, daß ein Molekül des Glykols Formaldehyd abspaltet und mit einem zweiten Molekül zu einer ätherartigen Verbindung, dem Formal, zusammentritt.

Die von Schubert⁵ untersuchte Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Isobutyraldehyd und Kuminol erhaltene Glykol verlief ganz analog, der Ersatz von Benzaldehyd durch eines seiner Homologen änderte also den Reaktionsverlauf nicht.

Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, festzustellen, wie sich die Reaktion gestaltet, wenn man an Stelle des Glykols aus Isobutyraldehyd mit Benzaldehyd das aus Methyläthylacetaldehyd mit Benzaldehyd der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unterwirft.

¹ M. f. Ch. 23, 74; 35, 1431.

² M. f. Ch. 21, 301; 21, 671; 22, 95; 25, 1; 25, 273; 25, 332; 26, 663.

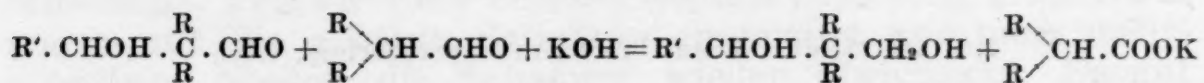
³ M. f. Ch. 4, 671; 17, 85; 22, 398; 24, 526; 24, 579.

⁴ M. f. Ch. 18, 598; A. 216, 115; M. f. Ch. 18, 611 (Fußnote).

⁵ M. f. Ch. 24, 251.

Darstellung des Propandiol-1, 3-Phenyl-1-Methyl-2-äthyl-2.

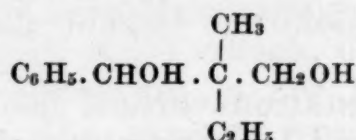
Bei der Darstellung des Glykols $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ wirkten zwei Moleküle Isobutyraldehyd auf ein Molekül Benzaldehyd ein. Da ein Molekül des im Überschuß vorhandenen Aldehyds lediglich dazu dient, das primär entstandene Aldol zu reduzieren nach der Gleichung



erschien es wünschenswert, den leichter zu beschaffenden Benzaldehyd im Überschuß zu verwenden und so eine bessere Ausbeute, bezogen auf den schwerer zu beschaffenden Aldehyd, im vorliegenden Falle Methyläthylacetaldehyd, zu erlangen.

Der zu den Versuchen verwendete Methyläthylacetaldehyd wurde nach den Angaben von Neustädter¹ dargestellt.

Zur Darstellung des Glykols



wurden ein Molekül Methyläthylacetaldehyd (8 g) und etwas mehr als 2 Moleküle Benzaldehyd (25 g) mit der auf letzteren bezogenen Menge alkoholischen Kalis (6 g) (ein geringer Überschuß ist belanglos) unter Kühlung des Kolbens kondensiert. Hierbei trat Ausscheidung von benzoesaurem Kali ein. Nach der Vertreibung des Alkohols auf dem Wasserbad wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, im Scheidetrichter ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und nach Verdampfen des Äthers der Vakuumdestillation unterworfen.

Das Glykol ging bei 17 mm zwischen 188 und 190° (unkorr.) als dickes, sehr zähes Öl mit schwach grünlichem Stich über. Es erstarrte auch nach monatelangem Stehen im Eiskasten nicht kristallinisch, auch nicht in einer Kältemischung bei -19°.

Analyse:

0.1465 g Substanz gaben 0.3994 g CO₂

gefunden: C = 74.35%

berechnet für C₁₂H₁₈O₂

C = 74.17%

0.1222 g H₂O, d. i.

H = 9.33%

H = 9.34%

Diacetat.

5 g Glykol wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid durch 3½ Stunden am Rückflußkühler erhitzt und im Vakuum destilliert. Nach einem aus Essigsäureanhydrid bestehenden Vorlauf ging bei 20 mm und 189–191° eine dickliche, wenig gefärbte Flüssigkeit von schwachem Geruch über. Ausbeute 8 g.

¹ M. f. Ch. 27, 879.

Analyse:

0.1471 g Substanz gaben 0.3699 g CO ₂	0.1030 g H ₂ O, d. i.
gefunden: C = 68.58%	H = 7.83%
berechnet für C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
C = 69.02%	H = 7.92%

Acetylgehalt:

gefunden = 30.70%, 30.56% berechnet = 30.92%

Benzal des Glykols.

In zwei Fällen der Darstellung des Glykols, in denen scheinbar im wesentlichen genau so verfahren worden war wie oben beschrieben, gelangten wir statt zum erwarteten Glykol zu einem der Hauptmenge nach bei 13 mm zwischen 214 und 215° übergehenden Körper, der in der Vorlage allmählich kristallinisch erstarrte und nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 80—81° (unkorr.) schmolz.

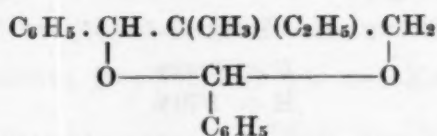
Analyse:

0.1448 g Substanz gaben 0.4269 g CO ₂	0.1030 g H ₂ O, d. i.
0.1135 g Substanz gaben 0.3358 g CO ₂	0.0806 g H ₂ O
gefunden: C = 80.41%	H = 7.96%
C = 80.69%	H = 7.94%
berechnet für C ₁₉ H ₂₂ O ₂	
C = 80.80%	H = 7.86%

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung:

Benzol	Substanz	Depression	Mol.-Gew. gefunden
17.170 g	0.0465 g	0.06°	230
17.170 g	0.0688 g	0.074°	276
17.170 g	0.0562 g	0.061°	274
Mol.-Gew. berechnet für C ₁₉ H ₂₂ O ₂			282

Es war also wahrscheinlich ein zweites Molekül des im Überschuß vorhandenen Benzaldehydes unter Wasseraustritt in Reaktion getreten. Am wahrscheinlichsten erschien der Eintritt von Ringschluß und die Bildung einer Verbindung von der Art der von Fischer¹ beschriebenen Benzale, entsprechend der Formel



Dafür sprach noch die auch sonst bei Verbindungen dieser Körperklasse beobachtete Beständigkeit der Substanz, die durch Kochen mit verdünnten Laugen nicht verändert wurde.

Um den Beweis dafür zu erbringen, daß ein Benzal vorliege, stellten wir dasselbe synthetisch her. In Anlehnung an die von Fischer gegebenen Vorschriften wurde 1 g Glykol mit Benzaldehyd im Überschuß und konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich sofort ein kristallinischer, weißer Niederschlag auschied, der sich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung noch vermehrte. Hierauf wurde mit Wasser ver-

¹ Ber. 27, 1530.

dünnt und abgesaugt. Der Niederschlag, aus Alkohol umkristallisiert, schmolz bei 80—81°, der Mischschmelzpunkt mit dem Körper, dessen Konstitution aufzuklären war, lag gleichfalls bei 80—81°. Es war also tatsächlich in zwei Fällen der Kondensation das Benzal entstanden.

Wieso die Reaktion trotz anscheinend gleicher Versuchsbedingungen in diesen beiden Fällen einen abweichenden Verlauf genommen hatte, konnte nicht festgestellt werden. Da die Bildung des Benzals in saurer Lösung ungemein leicht erfolgt, lag die Vermutung nahe, daß sie auch in neutraler Lösung bei Anwesenheit von Kaliumbenzoat als Kondensationsmittel stattfinden würde, also unter Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des Glykols vielleicht bestanden. Ein in diesem Sinne ausgeführter Versuch der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Glykol unter Zusatz einer Kalimenge, die nur zur teilweisen Überführung des Aldehyds in Benzylalkohol und benzoesaures Kali ausreichte, ergab aber unverändertes Glykol.

Das Benzal ist insofern von Interesse, als es zur Charakterisierung des Glykols, das sich weder durch sein Aussehen, noch durch seinen Siedepunkt nennenswert von ähnlichen Verbindungen unterscheidet, dienen kann.

Oxydation des Glykols.

Um die Konstitution des Glykols aufzuklären, wurde es der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen.

9 g Glykol wurden im Laufe eines Tages unter wiederholtem Umschütteln mit einer zirka 1%igen Lösung von 14.65 g Kaliumpermanganat versetzt und nach eingetretener Entfärbung der Flüssigkeit, ohne vom Braunstein zu trennen, mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein auf Wasser schwimmendes Öl über, das durch Schütteln mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen mit Chlorealcium unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde, wobei die Hauptmenge, zirka 3 g, zwischen 228 und 230° als farblose Flüssigkeit überging.

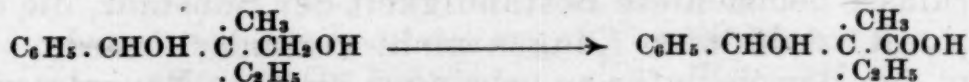
0.1256 g Substanz gaben 0.5757 g CO₂ und 0.0939 g H₂O
 0.1175 g „ „ 0.3488 g CO₂ „ 0.0887 g H₂O
 gefunden C = 81.58%, bzw. 81.10%
 H = 8.36%, „ 8.46%
 berechnet für C₁₁H₁₄O (Phenyl-sec. Butyl-keton)¹.

C = 81.43%

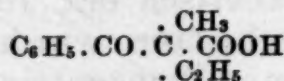
H = 8.70%

Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation konnte mit Sicherheit nur Benzoesäure gewonnen werden.

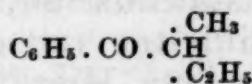
Die Oxydation verläuft demnach in folgender Weise:



Diese Oxysäure geht in die unbeständige Ketonsäure



über, die Kohlensäure abspaltet und das Keton



ergibt.

¹ C. r. 148, 73; C. 1909 (1) 648.

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol.

18 g Glykol wurden in 400 g 14%iger Schwefelsäure suspendiert und unter Durchleiten von Wasserdämpfen destilliert, wobei das Volumen allmählich auf die Hälfte konzentriert wurde. Anfänglich ging ein auf Wasser schwimmendes Öl über, die späteren Anteile waren spezifisch schwerer. Das Destillat wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum fraktioniert, wobei zwei Fraktionen aufgefangen wurden, eine farblose, leicht bewegliche bei 22 mm und 98–105° und eine zähere, schwach gelb gefärbte bei 17 mm und 150–158°. Jede der Fraktionen für sich wurde abermals im Vakuum fraktioniert.

Fraktion 86° bei 13 mm; Verbrennung:

0.1422 g Substanz gaben 0.4660 g CO₂ und 0.1203 g H₂O
 gefunden C = 89.38% H = 9.46%
 berechnet für C₁₁H₁₄ C = 90.35% H = 9.65%

Nach weiterer Reinigung durch Destillation über Natrium bei Atmosphärendruck ergab die Verbrennung der bei 205–206° aufgefangenen Mittelfraktion die folgenden Zahlen:

0.1425 g Substanz gaben 0.4631 g CO₂ und 0.1190 g H₂O
 0.1494 g „ „ 0.4908 g CO₂ „ 0.1290 g H₂O
 gefunden C = 89.59% H = 9.34
 „ C = 89.59% H = 9.66
 berechnet für C₁₁H₁₄ C = 90.35% H = 9.65%

Der dem berechneten nächste Wert ist also immer noch um 0.8% zu niedrig.

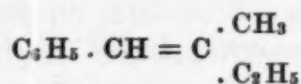
Bromaddition.

1.3955 g des Kohlenwasserstoffes in Chloroformlösung wurden unter Eiskühlung bis zur Braunfärbung mit Brom aus einer Bropipette versetzt, wozu annähernd die berechnete Menge, nämlich 1.52 g (anstatt der berechneten 1.53 g), verbraucht wurde. Das von Chloroform befreite Reaktionsprodukt ergab erst nach fünfmonatlichem Stehen in der Kälte eine Kristallisation. Nun wurde die Darstellung mit einer etwas größeren Menge des Kohlenwasserstoffes wiederholt und das ölige Produkt mit den von der ersten Darstellung herrührenden Kristallen geimpft, worauf es nach einer halben Stunde erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol fällt das Bromid, solange es noch nicht rein ist, als Öl aus, das sich im Laufe einer halben Stunde in einen Kristallbrei verwandelt. Die Kristalle sind weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 57°.

Die Brombestimmung ergab:

0.1203 g Substanz 0.1480 g AgBr
 gefunden Br = 52.35%; berechnet für C₁₁H₁₄Br₂ = 52.26%.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß wir den Kohlenwasserstoff



in Händen hatten.

Das bei der Schwefelsäureeinwirkung erhaltene höhersiedende Produkt (nach mehrmaliger Fraktionierung K. P. 156.5–157° bei 13 mm), voraussichtlich das Formal, lieferte bei der Verbrennung zu hohe Werte für Kohlenstoff:

0.1457 g Substanz gaben 0.4099 g CO₂ und 0.1111 g H₂O
 gefunden C = 76.70% H = 8.53%
 berechnet für C₁₃H₁₈O₂ C = 75.68% H = 8.80%

Es war also durch wiederholte Vakuumdestillation nicht möglich, den Körper so weit zu reinigen, daß die Elementaranalyse innerhalb der Fehlergrenze richtige Werte ergeben hätte, was wohl darin seine Ursache hat, daß die Substanz hartnäckig Spuren des Kohlenwasserstoffes zurückhält. Nun wurde das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol zu erwartende Formal auf synthe-

tischem Wege hergestellt, um durch Vergleich mit der vorhandenen Verbindung die Identität der beiden Körper festzustellen.

Hiezu wurden 4.3 g Glykol mit der gleichen Menge Salzsäure (sp. G. = 1.19) und 2.2 g Formaldehyd (40%ig) versetzt, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Ausäthern und Trocknen mit Chlorealcium im Vakuum destilliert. Das Formal ging bei der zweiten Destillation bei 13 mm und 150° konstant als farblose Flüssigkeit über.

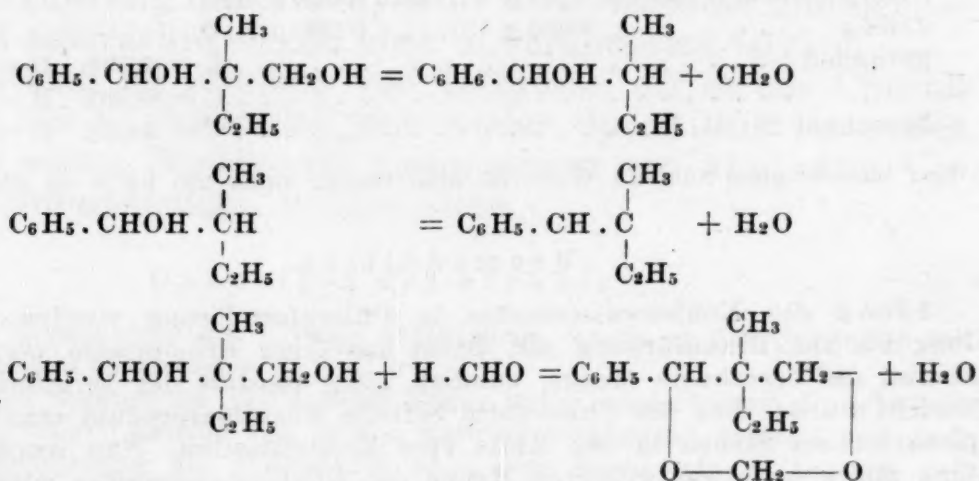
0.1151 g Substanz gaben 0.3195 g CO_2 und 0.0911 g H_2O

gefunden C = 75.70% H = 8.85%

berechnet für $C_{13}H_{18}O_2$ C = 75.68% H = 8.80%

Aussehen und Siedepunkt des synthetischen Formals sprechen mit einiger Wahrscheinlichkeit für die Identität mit dem bei der Schwefelsäureeinwirkung erhaltenen höhersiedendem Körper.

Die folgenden Formeln dürften ein Bild des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Propandiol-1, 3-Phenyl-3-Methyl-2-Äthyl-2 geben:



Über eine bequeme Darstellung von 1, 4-Dioxy-*n*-butan (Tetramethylenglykol) und 1, 4-Dibrom-*n*-butan

Von

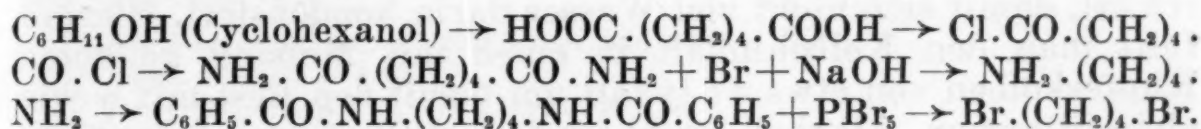
Adolf Müller

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Februar 1928)

Die Reduktion des Bernsteinsäurediäthylesters mittels Natrium und absolutem Äthylalkohol scheint die bisher bequemste Methode zur Darstellung von 1, 4-Dioxy-*n*-butan, $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OH}$, zu sein¹. Danach wird das letztere nach dem von Bouveault und Blanc zur Gewinnung anderer Alkohole angegebenen Verfahren erhalten, indem man nach Abdestillieren des Alkohols und Neutralisation der Natronlauge mit Kohlendioxyd die Salzmasse mit Äther-Alkohol extrahiert und diese Lösung fraktioniert. Bei Anwendung von 50 g Bernsteinsäurediäthylester überschreitet die Ausbeute nicht 8 g, d. h. zirka 31% der Theorie.

1, 4-Dibrom-*n*-butan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Br}$, wird bis jetzt, wie es scheint, am besten nach v. Braun und Lemke² aus Cyclohexanol dargestellt:



Durch Übertragung des von mir in Gemeinschaft mit A. Sauerwald für die Darstellung von 1, 6-Hexandiol³ aus Adipinsäuredimethylester verbesserten Verfahrens auf Bernsteinsäurediäthylester ist es nunmehr gelungen, wie im experimentellen Teil beschrieben wird, wesentlich einfachere Operationen als die oben angedeuteten für die Isolierung des 1, 4-Dioxy-*n*-butans zu ermitteln und zugleich die Ausbeute beträchtlich zu erhöhen. Nach erfolgter Reduktion mit Natrium und weitgehend entwässertem Alkohol und Abdestillieren des letzteren mit Wasserdampf wird der Rückstand einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen und das Destillat im Vakuum destilliert. Dabei geht eine wässrige

¹ Böeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 34, 100 (1915).

² v. Braun und Lemke, Ber. 55, 3526 (1922); vgl. auch Müller und Sauerwald, Monatshefte f. Chemie 48, 156 (1927).

³ Monatshefte f. Chemie 48, 523 (1927).

Lösung über und der Rückstand besteht aus fast reinem Tetramethylenglykol, welches wieder im Vakuum destilliert und so vollständig rein in einer Ausbeute von zirka 54% der Theorie erhalten wird.

Das 1, 4-Dibrom-*n*-butan gewinnt man sehr leicht durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff⁴ in Tetramethylenglykol bei 80° in einer Ausbeute von zirka 70% der Theorie.

Durch die vorliegende Darstellungsmethode ist das 1, 4-Dioxy-*n*-butan und das 1, 4-Dibrom-*n*-butan viel leichter als bisher zugänglich geworden. Da man aus letzterem bequem und billig (mittels *p*-Toluolsulfamid) reines Pyrrolidin⁵ in guter Ausbeute darstellen kann, ist durch obiges Verfahren auch dieses nunmehr leicht zu beschaffen.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Herbert Clostermeyer.)

1, 4-Dioxy-*n*-butan.

Hinsichtlich der Ausführung der Reduktion des Bernstein-säurediäthylesters, die einen ganz gleichen Verlauf wie die Reduktion der Ester der Adipin- und Pimelinsäure nimmt, sei auf das dort⁶ Mitgeteilte verwiesen. Nach vollständiger Auflösung des Natriums fügt man, bei Anwendung von 60 g Ester, 90 g Natrium und 900 g absolutem Äthylalkohol, 140 cm³ Wasser zum Reaktionsgemisch und destilliert zirka 1140 cm³ mit Wasserdampf ab, wobei man den Destillierkolben vorsichtig erhitzt, damit sich nicht viel Wasser darin kondensiert. Hierauf füllt man den Kolbeninhalt in einen mit Messing gelöteten Kupferkolben von etwa 4 l Inhalt um (spült den Rest mit wenig abdestilliertem Alkohol nach) und destilliert nun mit überhitztem Wasserdampf derart, daß man unter Einleiten eines schwachen gesättigten Wasserdampfstromes den Kupferkolben allmählich⁷ mit freier Flamme immer stärker erhitzt, bis am Kühlerende Dämpfe entweichen, worauf man die Flamme etwas verkleinert und den eingeleiteten Wasserdampfstrom verstärkt. Man erhitzt nun weiter nur so stark, daß am Kühlerende nur wenig Dämpfe entweichen und unterbricht die Destillation

⁴ Dieses Verfahren wurde von Chuit, *Helv. Chim. Acta* 9, 264 (1926), zur Darstellung einer Reihe von höhergliedrigen Dibromparaffinen benutzt und bewährte sich auch zur Darstellung des 1, 6-Dibrom-*n*-hexans und 1, 7-Dibrom-*n*-heptans: Müller und Sauerwald, l. c. 524; Müller und Rölz, ebenda 736.

⁵ Müller und Sauerwald, l. c. 155.

⁶ Monatshefte f. Chemie 48, 523, 735.

⁷ Man erhitzt anfangs weniger stark als beim Hexan- und Heptandiol, weil sonst leicht Natronlauge aus dem Kupferkolben in das Destillat gelangt. Eine sehr geringe Menge Natronlauge, die auch bei vorsichtigem Arbeiten manchmal in das Destillat übergerissen wird, stört weiter nicht.

sobald das Destillat einige Zeit wieder klar übergeht und mit destilliertem Wasser keine deutliche Schlierenbildung mehr zeigt. Das Destillat (bei Anwendung von 60 g Ester höchstens 900 cm³) wird im Vakuum bei zirka 12–15 mm auf schwach angewärmtem Wasserbad destilliert. Die Temperaturmessung ist dabei nicht notwendig, wenn das Wasserbad nur so stark angewärmt wird, daß das Destillat nicht zu rasch (etwa 1 Tropfen pro Sekunde am langen absteigenden Kühler) übergeht. Im Kolben bleibt fast reines Tetramethylenglykol zurück. Destilliert man letzteres wieder im Vakuum, so geht fast alles bei 119–121°, die Hauptmenge konstant bei 120° (10 mm) über. Ausbeute 16.9 g = 54.4% der Theorie.

Zur Darstellung größerer Mengen des Butandiols dürfte es am besten sein, Bernsteinsäurediäthylester in Portionen von je 80 g (im 2-l-Rundkolben) zu reduzieren, nach Abdestillieren des Alkohols die Rückstände aus mehreren Operationen im Kupferkolben zu vereinigen und mit überhitztem Wasserdampf zu destillieren. Dies hat sich beim Hexandiol sehr gut bewährt.

Das so erhaltene Glykol ist geruchlos in Übereinstimmung mit Hamonet⁸. Sein Phenylurethan, dargestellt nach Hamonet⁸, aus Chloroform oder einem Gemisch von 10 Vol. Ligroin und 1 Vol. Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 183–183.5° (korr.); es zeigt die Eigentümlichkeit, daß es nach Erstarren und neuerlichem Schmelzen nicht wieder bei 183°, sondern bei 163–164° schmilzt, welcher Schmelzpunkt sich auch bei öfters wiederholtem Erstarren und Schmelzen nicht ändert. Hamonet gibt den Schmelzpunkt des Phenylurethans zu 180–181° an.

0.1632 g Subst. gaben 0.3919 g CO₂ und 0.0879 g H₂O.

gef. C 65.49, H 6.03;

ber. für C₁₈H₂₀O₄N₂, C 65.82, H 6.14.

1, 4-Dibrom-*n*-butan.

In 20 g 1, 4-Dioxy-*n*-butan in einem offenen Rundkolben (im Ölbad) wurde bei 80° trockener Bromwasserstoff (aus 25.6 cm³ Brom und 67 cm³ Tetralin, entsprechend der doppelten theoretischen Menge Bromwasserstoff) innerhalb zirka 5 Stunden eingeleitet. Der Bromwasserstoffstrom wurde so geregelt, daß die Lösung eben nicht zurücksteigt. Das Reaktionsprodukt (zwei Schichten) wird mit Wasser und Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und mit verdünnter Sodaauslösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf geht die Hauptmenge bei 71–73° (10 mm) über, im Kolben bleibt wenig Rückstand. Ausbeute 34 g = 70.8% der Theorie.

⁸ Bull. Soc. Chim. de France (3) 33, 524 f. (1905).

Zur Identifizierung wurde das Dibromid durch Kochen mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung in das bereits bekannte⁹ 1, 4-Diphenoxy-*n*-butan übergeführt. Nach Abpressen auf Ton wurde es im Vakuum destilliert und ging bei 190° (10 mm) über. Danach aus Alkohol umkristallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 100·0° (korr.). Zum Vergleich wurde 1, 4-Diphenoxy-*n*-butan in gleicher Weise aus 1, 4-Dibrom-*n*-butan dargestellt, welches letztere aber nach v. Braun und Lemke aus Cyclohexanol dargestellt worden war (Schmp. 100·0°). Der Mischschmelzpunkt der beiden Phenoxyderivate war 99·6°.

Die Identität der erhaltenen Produkte unterliegt also keinem Zweifel.

⁹ Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences 138, 1048 (1904).

Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden

Von

Erich Gebauer-Fülneegg und Eugen Riesz

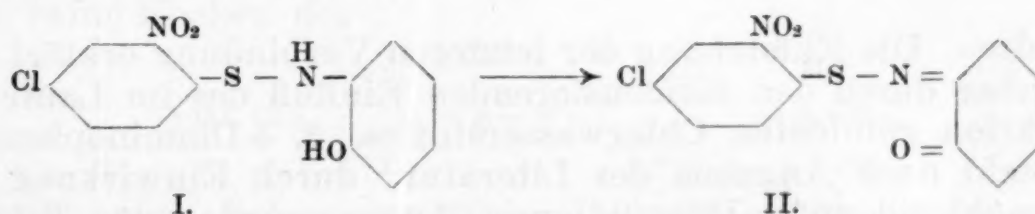
Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1928)

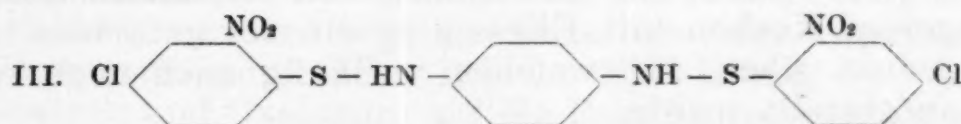
Über die Oxydation der aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und verschiedenen aromatischen Basen hergestellten Anilide war schon in früheren Mitteilungen berichtet worden. Die aus den Chlornitrophenylschwefeloxyaniliden erhaltenen Oxydationsprodukte wurden dem Typus der Chinonschwefelimine zugerechnet¹, während der bei der Oxydation des nicht weiter substituierten Chlornitrophenylschwefelanilids entstehenden Verbindung noch keine endgültige Formel zuerkannt werden konnte².

In vorliegender Arbeit soll über die aus Chlornitrophenylschwefelchlorid einerseits und *o*-Aminophenol, *p*-Phenyldiamin, *o*-Phenyldiamin und asym. Dimethyl-*p*-phenyldiamin andererseits gebildeten Schwefelanilide und ihr Verhalten bei der Oxydation berichtet werden.

Das aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und *o*-Aminophenol erhaltene Anilid (I) ließ sich in analoger Weise wie das *p*-isomere zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindung oxydieren, die als Chlornitrophenyl-*o*-chinonschwefelimin (II) aufzufassen ist.



Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf *p*-Phenyldiamin wurde das Dianilid (III) erhalten, welches beim



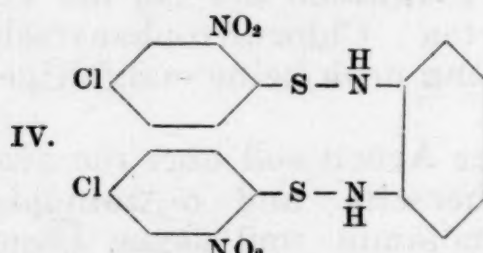
Behandeln mit allen Oxydationsmitteln, sowie auch schon beim längeren Kochen mit Eisessig oder Azeton in ein sehr hoch-

¹ M. f. Ch. 47, 57 (1926), Am. chem. Soc. 49, 1361 (1927).

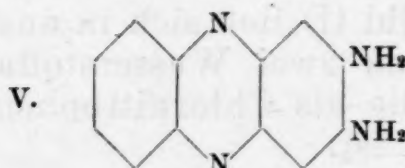
² M. f. Ch. 48, 645 (1927).

schmelzendes, sehr schwer lösliches, rotgefärbtes Produkt überging. Bei sehr langem Behandeln mit siedendem Eisessig wurde außerdem noch ein zweites violett gefärbtes, tiefer schmelzendes Produkt gefaßt. Beim Chlorieren der erwähnten roten Verbindung wurden Chlornitrobenzolsulfochlorid und Chlorammon erhalten. Dieselben Körper wurden auch bei einem analogen Versuche mit dem Dianilid (III) isoliert; man konnte aber während des Einleitens von Chlor das intermediäre Übergehen des Dianilids in sein Oxydationsprodukt durch Farbumschlag und vorübergehende Abscheidung eines roten Niederschlages konstatieren. Sowohl das rote als auch das violett gefärbte Oxydationsprodukt wurden zwar analysiert, doch wurde von Formulierungen für beide Verbindungen vorläufig Abstand genommen, da zuerst noch weiteres experimentelles Material gesammelt werden soll.

Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf *o*-Phenylendiamin wurde auch ein Dianilid (IV)



und außerdem 2, 3-Diaminophenazin (V) in Form seines salzsauren Salzes

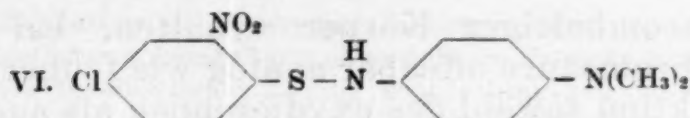


erhalten. Die Entstehung der letzteren Verbindung erklärt sich offenbar durch den kondensierenden Einfluß des im Laufe der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffes. 2, 3-Diaminophenazin entsteht nach Angaben der Literatur¹ durch Einwirkung von Eisenchlorid auf *o*-Phenyldiamin, ferner wurde seine Bildung in jüngster Zeit — schon nach Abschluß vorliegender Versuche — von Battegay und Kern² bei der Einwirkung von Trichlormethansulfonsäurechlorid auf *o*-Phenylendiamin beobachtet. Das Dianilid (IV) geht bei Anwendung von Oxydationsmitteln, bzw. längerem Kochen mit Eisessig in ein rot gefärbtes Oxydationsprodukt über, für welches vorläufig auch noch keine Formel aufgestellt wurde.

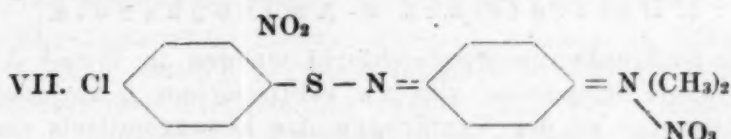
Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin entstand das Anilid (VI), welches nach

¹ J. pr. 3, 144 (1871); B. 5, 202 (1872); B. 22, 356 (1889); B. 35, 4303 (1902).

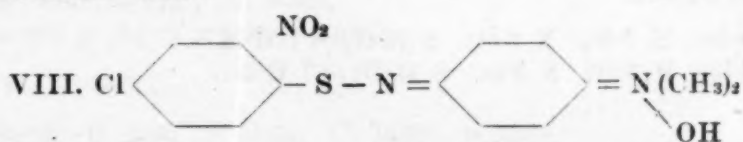
² Bull. Soc. Chim. de France [4] 47, 34 (1927), C 1927. I. 1815.



verschiedenen Methoden der Oxydation unterworfen wurde. Es zeigte sich hierbei, daß das erwartete Oxydationsprodukt nur bei Anwendung gewisser Oxydantien isoliert werden konnte und in vielen Fällen, z. B. bei Anwendung von Wasserstoff-superoxyd nur das intermediäre Vorhandensein des Oxydationsproduktes aus einem starken, leicht erkennbaren Farbenumschlag auf Rot konstatiert wurde, während sich dann eine braune Verbindung abschied. Am besten gelang die Darstellung des Oxydationsproduktes bei Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf das Anilid (VI) direkt oder auf eine Eisessiglösung desselben. Die so gewonnene Substanz konnte aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden und stellt jedenfalls ein salpetersaures Salz dar (VII).



Die in Form roter Nadeln erhaltene Verbindung zeigte Eigenschaften eines basischen Farbstoffes, färbt also Schafwolle direkt sowie gebeizte Baumwolle an. Genau so wie das Farbsalz selbst gegen Wasser unbeständig ist und beim Kochen mit diesem in einen braun gefärbten Körper übergeht — die Substanz kann daher nicht aus Wasser, sondern nur aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden —, wird auch die auf der Faser erzeugte Färbung durch siedendes Wasser leicht wieder zersetzt. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des roten Farbstoffes mit Ammoniak scheidet sich ein amorpher, brauner Körper ab, der offenbar die freie Base (VIII) vorstellt und mit dem beim Kochen des



salpetersauren Salzes mit Wasser gebildeten Zersetzungsprodukte und mit der bei der Oxydation des Anilids (VI) mit H_2O_2 gefaßten Verbindung identisch ist. Wird auf diese Farbbase Säure einwirken gelassen, so bildet sich wieder ein Farbsalz zurück, was durch Farbenumschläge, bzw. Isolierung des Salzes konstatiert werden konnte. Derartige nur vorübergehende Farbenumschläge wurden bei der Einwirkung von Salzsäure, Weinsäure und Oxalsäure auf die Base beobachtet, ohne daß die entsprechenden Salze hätten gefaßt werden können, während bei der Einwirkung von Salpetersäure das schon erwähnte salpetersaure Salz gewonnen wurde.

Bei Einwirkung einer wässrigen Chromsäurelösung auf eine azetonische Lösung des Anilids (VI) wurde ein rotbraun

gefärbter, chromhaltiger Körper erhalten, bei dessen Entstehung die Chromsäure offenbar analog wie früher die Salpetersäure die Funktion sowohl des oxydierenden als auch des sauren Bestandteiles übernommen hatte. In Übereinstimmung mit dieser Annahme konnte die chromhaltige Verbindung mit Salpetersäure in das früher angeführte salpetersaure Salz (VII) umgewandelt werden, während andererseits aus ihr beim Behandeln mit Alkalien oder auch schon beim Kochen mit Wasser die freie Base (VIII) erhalten wurde. Letztere Verbindung entstand auch meistens bei der Oxydation des Anilids (VI) in Eisessiglösung mit Natriumbichromat; das chromhaltige Oxydationsprodukt ist nach dieser Methode nur schwer zu isolieren.

Versuchsteil.

(Bearbeitet von Oskar Strakosch)

I. Derivate des *o*-Aminophenols.

5 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in 75 cm³ Äther gelöst und mit einer ätherischen Suspension von 5 g sublimiertem *p*-Aminophenols versetzt. Schon in der Kälte war an der Verfärbung des Lösungsmittels das Eintreten der Reaktion zu erkennen. Zu ihrer Vervollständigung wurde noch 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich das salzsaure Salz des *p*-Aminophenols abschied. Dieses wurde nun abfiltriert und das ätherische Filtrat zur Trockene eingedampft. Es verblieb ein dunkelroter Rückstand, der in Alkohol und Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich war. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt man rotbraune Krystalle, die den konstanten F. P. 143° aufwiesen (Ausbeute 6.5 g). Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₉N₂O₃SCl eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-oxyanilids (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1106 g Subst. 0.1968 g CO₂ 0.0317 g H₂O.
 0.2010 g „ 16.3 cm³ N (20°, 763 mm).
 0.0948 g „ 0.0470 g AgCl 0.0778 g BaSO₄.

C₁₂H₉N₂O₃SCl.

ber. C 48.55; H 3.06; N 9.44; S 10.81; Cl 11.96.
 gef. C 48.53; H 3.21; N 9.48; S 11.27; Cl 12.26.

Behufs Oxydation wurden 3 g dieses *o*-Oxyanilids in der dazu ausreichenden Menge Eisessig in der Hitze gelöst und mit einer warmen gesättigten Lösung von 6 g Natriumbichromat in Eisessig versetzt. Es trat sofort starke Rotfärbung auf und da nach längerem Stehen weder aus der Eisessiglösung etwas auskrystallisierte noch beim Ausgießen in Wasser sich etwas abschied, wurde bei der Wiederholung des Versuches das noch warme Reaktionsprodukt rasch in kaltes Wasser ausgegossen, wobei sich ein roter, voluminöser Niederschlag abschied. (Beim längeren Stehenlassen des Reaktionsgemisches ging die Oxydation offenbar zu weit, indem wasserunlösliche Verbindungen entstanden.) Es wurde nun mit viel Äther ausgeschüttelt, wobei sich die ätherische Lösung stark rot färbte. Dieselbe wurde mit Sodalösung bis zum Eintritt neutraler Reaktion gewaschen, hierauf über Chlorcalcium getrocknet und dann vollkommen abdunsten gelassen. Die auf diese Weise erhaltenen roten Blättchen (2 g) sind in Eisessig, Äther, Aceton, Chloroform leicht, in Benzin und Benzol fast unlöslich. Trotz wiederholter Versuche, das Produkt krystallisiert zu erhalten, konnte die Substanz nur in amorphem Zustand gewonnen werden. Die Reinigung gelang am besten mit Schwefelkohlenstoff, wobei ein konstanter F. P. von 134–135° ermittelt wurde.

Bei der Oxydation mit Perhydrol in saurer oder neutraler Lösung wurde nur schwache Verfärbung konstatiert, ohne daß ein Produkt gefaßt werden konnte. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung konnte hingegen das soeben besprochene Oxydationsprodukt aus der mit Wasser stark verdünnten Lösung durch Ausschütteln mit Äther gefaßt werden. Die im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_7O_3N_2SCL$ eines 4-Chlor-2-nitrophenyl-o-chinon-schwefelimins (II) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1028 g Subst. 0.1851 g CO_2 0.0216 g H_2O .
 0.1138 g „ 0.2030 g CO_2 0.0273 g H_2O .
 0.1021 g „ 8.35 cm^3 N (17°, 756 mm).
 0.1371 g „ 11.45 cm^3 N (18°, 756 mm).
 0.1335 g „ 0.0741 g AgCl 0.1270 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_7O_3N_2SCL$.

ber. C 48.88; H 2.40; N 9.51; S 10.88; Cl 12.04.

gef. C 49.11, 48.65; H 2.35, 2.68; N 9.58, 9.74; S 11.36; Cl 11.94.

II. Derivate des *p*-Phenylendiamins

10 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in 150 cm^3 Äther gelöst und mit einer Lösung von 5 g *p*-Phenylendiamin in 400 cm^3 Äther versetzt, wobei sogleich ein lichtbrauner Niederschlag ausfiel. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Niederschlag hierauf abfiltriert und dann mit Wasser gründlich ausgekocht. Im Wasserauszug konnte *p*-Phenylendiaminchlorhydrat mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Der wasserunlösliche Rückstand ist in Eisessig, Chloroform, Essigester und Aceton leicht, in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzin sehr schwer löslich. Es wurde zuerst aus Aceton und dann mehrmals aus Essigester umkrystallisiert, wobei der konstante F. P. 212° ermittelt wurde. Beim Eindampfen des erwähnten ätherischen Filtrats wurden ganz geringe Mengen derselben Verbindung erhalten. Die Analyse der über Chlormagnesium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{12}O_4N_4S_2Cl_2$ eines sym. Bis-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-1,4-diaminobenzols (III) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.0967 g Subst. 0.1576 g CO_2 0.0212 g H_2O .
 0.1023 g „ 0.1691 g CO_2 0.0251 g H_2O .
 0.0856 g „ 9.1 cm^3 N (22°, 737 mm).
 0.1401 g „ 0.0850 g AgCl 0.1339 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}O_4N_4S_2Cl_2$.

ber. C 44.70; H 2.50; N 11.60; Cl 14.68; S 13.27.

gef. C 44.45, 45.08; H 2.45, 2.74; N 11.93; Cl 15.01; S 13.13.

Zwecks Oxydation des Bis-(chlornitrobenzolsulfenyl)-diaminobenzols wurden 5 g dieser Substanz in zirka 200 cm^3 Aceton gelöst und mit einer Lösung von 6 g Natriumbichromat in 20 g konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sofort eine starke Rotfärbung beobachtet werden konnte. Es wurde noch 1/2 Stunde am Wasserbad gekocht, der nach dem Verdünnen mit Wasser ausfallende, stark rot gefärbte Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen. Die Ausbeute an Rohsubstanz betrug 5 g. Das Produkt ist in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Äther nur sehr wenig, in Tetrachloräthan etwas mehr, in Benzin und Schwefelkohlenstoff dagegen gar nicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit tiefblauer Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser wieder in Rot übergeht. Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, zeigt es keine Veränderung. Zur Reinigung des Oxydationsproduktes wurde erst mit Aceton gekocht und dann aus Tetrachloräthan mehrmals umgelöst, wobei ein hellrot gefärbtes, amorphes Produkt erhalten wurde, das unter Zersetzung bei 264–270°

schmolz. Andere Oxydationsversuche in Aceton- oder in Eisessiglösung mit Perhydrol ergaben das gleiche Produkt, wie durch einen Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde. Die Analyse des im Vakuum über Chlorealcium getrockneten Produktes ergab nachstehende Werte:

0.0989 g Subst. 0.1555 g CO₂ 0.0166 g H₂ O.
 0.0975 g „ 0.1536 g CO₂ 0.0185 g H₂ O.
 0.0903 g „ 8.85 cm³ N (22°, 736 mm).
 0.0958 g „ 0.0612 g AgCl 0.0965 g BaSO₄.
 0.0781 g „ 0.0501 g AgCl 0.0800 g BaSO₄.

gef. C 42.88, 42.97; H 1.88, 2.12; N 10.98; Cl 15.80, 15.87; S 13.83, 14.07.

Bei längerem (einstündigem) Kochen des Bis-(chlornitrobenzolsulfenyl)-diaminobenzols mit überschüssigem Eisessig am Rückflußkühler wurde das Entstehen eines roten flockigen Niederschlages auch ohne Zusatz eines Oxydationsmittels beobachtet, der mit dem schon beschriebenen Oxydationsprodukt identisch war. Dasselbe konnte auch bei langem Kochen der erwähnten Verbindung mit Aceton allein, bzw. auch mit alkoholischer Kalilauge oder mit starken Säuren erhalten werden.

Wurde dagegen das Bis-(chlornitrobenzolsulfenyl)-diaminobenzol lange Zeit im offenen Becherglas gekocht, so daß der Eisessig verdunsten konnte, so krystallisierte bei genügender Konzentration nach dem Abkühlen der Lösung ein dunkelvioletter Niederschlag aus, der in Aceton und Essigester sehr leicht, in Alkohol, Eisessig, Chloroform schwerer, in Benzin und Äther unlöslich war. Es wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, worauf das Produkt sich in Form von Warzen abschied, die bei 212° unter Zersetzung schmolzen. Mit alkoholischer Lauge gekocht, färbte sich die Lösung der Substanz braun, mit Zink und Eisessig wurde sie entfärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht das Produkt mit blauer Farbe in Lösung. Die Analysen des im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz gebrachten Produktes ergaben folgende Werte:

0.1003 g Subst. 0.1549 g CO₂ 0.0156 g H₂ O.
 0.0993 g „ 0.1510 g CO₂ 0.0126 g H₂ O.
 0.1073 g „ 7.85 cm³ N (20°, 743 mm).
 0.1026 g „ 0.0852 g AgCl.

gef. C 42.12, 41.47; H 1.74, 1.42; N 8.33; Cl 20.54.

Zwecks Spaltung wurden 3 g des vorher besprochenen roten Oxydationsproduktes in zirka 200 cm³ Chloroform suspendiert und in der Kälte trockenes Chlorgas eingeleitet. Nach 3 Stunden war die Substanz gänzlich in Lösung gegangen, wobei das Chloroform entfärbt wurde. Beim teilweisen Eindampfen der Chloroformlösung fielen geringe Mengen (0.8 g) eines weißen Körpers aus, der als Ammonchlorid identifiziert wurde. Der Rest der Lösung wurde nun zur Trockene eingedampft und hiebei als Rückstand eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse erhalten. Dieselbe wurde mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert und zeigte hierauf den konstanten F. P. 75°. Die langen farblosen Nadeln (1.5 g) wurden durch Mischschmelzpunkt mit dem von Blanksma¹ bereits beschriebenen und auch bei der Chlorierung des Chlornitrophenylschwefelanilids² erhaltenen 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid identifiziert. Wurde Bis-(chlornitrobenzolsulfenyl)-diaminobenzol in Chloroformlösung der Chlorierung unterworfen, so schied sich nach einiger Zeit eine rote Verbindung ab, die mit dem Oxydationsprodukt identifiziert werden konnte. Bei weiterem Chloreinleiten ging das ausgefallene Produkt jedoch wieder in Lösung und als Endprodukte wurden auch in diesem Falle Chlornitrobenzolsulfochlorid und Ammonchlorid erhalten.

¹ R. 20, 131 (1901).

² M. f. Ch. 48, 645 (1927).

III. Derivate des *o*-Phenylendiamins.

5 g Chlornitrophenylschwefelchlorid wurden in 70 cm³ Äther gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g reinem *o*-Phenylendiamin in 100 cm³ Äther versetzt. Schon in der Kälte fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der hauptsächlich aus *o*-Phenylendiaminchlorhydrat bestand. Nach kurzem vorsichtigen Erwärmen wurde die vom gelben Niederschlage getrennte, rot gefärbte ätherische Lösung langsam im Vakuum so weit abgedunstet, bis feine rote Krystallnadeln ausfielen. Diese sind in Äther, Essigester und Aceton leicht, in Benzol und Chloroform weniger, in Alkohol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff fast unlöslich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther zeigten sie den konstanten F. P. 181°. Wurde die Krystallisation mit höher siedenden Lösungsmitteln, z. B. Benzol, vorgenommen, so entstanden Umwandlungsprodukte des primär entstandenen Körpers vom F. P. 181°, die erst aufgeklärt werden müssen. Die roten Nadeln vom F. P. 181° (3 g) gaben, nachdem sie über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebracht worden waren, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₈H₁₂O₄N₄S₂Cl₂ eines sym. Bis-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-1,2-diaminobenzols (IV) berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1007 g Subst. 0.1642 g CO₂ 0.0248 g H₂O.

0.1002 g „ 10.00 cm³ N (18°, 755 mm).

0.1226 g „ 12.5 cm³ N (19°, 751 mm).

0.1710 g „ 0.1025 g AgCl 0.1661 g BaSO₄.

C₁₈H₁₂O₄N₄S₂Cl₂.

ber. C 44.70; H 2.50; N 11.60; Cl 14.68; S 13.27.

gef. C 44.47; H 2.75; N 11.63, 11.78; Cl 14.83; S 13.34.

Der früher erwähnte, in Äther unlösliche gelbe Niederschlag wurde nun mit Wasser ausgekocht. Aus dem stark rot gefärbten Wasserauszug, der Chlorreaktion zeigte, schieden sich nach längerem Stehen feine rubinrot gefärbte, vom *o*-Phenylendiaminchlorhydrat gänzlich verschiedene Nadeln aus, die abfiltriert und zur Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisiert wurden. Beim Kochen mit Alkalilauge ging die salzsäurehaltige Substanz in Lösung und beim Erkalten krystallisierte aus dieser Lösung offenbar die freie Base in Form gelber Nadeln aus. Sowohl beim salzsauren Salz als auch bei der freien Base war die qualitative Probe auf Schwefel negativ, die auf Stickstoff positiv. Beide Substanzen zeigten keinen glatten Schmelzpunkt, sondern zersetzten sich bei hoher Temperatur (über 340°). Nach Angaben der Literatur¹ geht nun *o*-Phenylendiamin bei Anwesenheit von Eisenchlorid in Diaminophenazin über, welches in gelben Nadeln krystallisiert und ein rot gefärbtes salzsaures Salz bildet, das beim Behandeln mit Ammoniak wieder in die gelb gefärbte Base übergeht. Als charakteristische Reaktion für das Diaminophenazin wird angegeben², daß die freie Base mit konzentrierter Schwefelsäure eine grasgrüne Lösung gibt, deren Farbe auf Zusatz von Wasser in Orangefarben umschlägt, ferner daß eine alkoholische oder benzolische Lösung der Base eine starke grüngelbe Fluoreszenz zeigt. Alle diese Reaktionen verliefen bei dem vorliegenden Produkt ganz analog und auch die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₁₀N₄ eines 2,3-Diaminophenazins (V) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1064 g Subst. 24.5 cm³ N (19°, 755 mm).

0.0873 g „ 20.5 cm³ N (19°, 743 mm).

C₁₂H₁₀N₄.

ber. N 26.67.

gef. N 26.74, 26.84.

¹ J. pr. 3, 144 (1871); B. 5, 202 (1872); B. 22, 356 (1889); B. 35, 4303 (1902).

² B. 22, 357 (1889).

In einer übrigens schon nach Abschluß dieser Versuche erschienenen Arbeit von Battagay und Kern¹ wurde eine analoge Bildung von salzsaurem Diaminophenazin bei der Einwirkung von Trichlormethansulfonsäurechlorid auf *o*-Phenylendiamin beobachtet.

Behufs Oxydation wurden 5 g des Anilids (IV) in 200 cm³ Eisessig in der Hitze gelöst und mit einer Lösung von 6 g Natriumbichromat in 50 cm³ Eisessig versetzt, wobei eine starke Verfärbung und Ausscheidung eines Niederschlages beobachtet wurde. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde in viel Wasser ausgegossen, wobei ein rotvioletter flockiger Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die amorphe dunkelviolette Masse zeigte einen Rohschmelzpunkt von 187–193° (Ausbeute 5 g). Sie ist in den meisten niedrig siedenden organischen Solventien unlöslich, in Xylol, Toluol wenig, in Tetrachloräthan leicht löslich. Mit Lauge gekocht, tritt Zersetzung ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht das Produkt in der Kälte mit hellvioletter Farbe in Lösung und zersetzt sich beim Kochen. Es wurde mehrmals aus Tetrachloräthan umkrystallisiert, wobei sich rotgelbe Krystalldrusen abschieden. Sonderbarerweise liegt der Schmelzpunkt dieser Krystalldrusen bei 172°, also niedriger als der des Rohproduktes, was vielleicht durch eine Umwandlung des letzteren beim Umkrystallisieren erklärt werden könnte.

Wurde das Bis-(4-nitrochlorbenzolsulfonyl)-1, 2-diaminobenzol längere Zeit mit Eisessig gekocht, so schied sich in Analogie zu dem *p*-isomeren ein rotbrauner Niederschlag ab, der sich auch hier, wie dies der Mischschmelzpunkt zeigte, mit dem beschriebenen Oxydationsprodukt als identisch erwies.

IV. Derivate des asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamins.

5 g asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin wurden in 250 cm³ Benzin (60–80°) gelöst und mit einer Lösung von 4.1 g Chlornitrophenylschwefelchlorid in 400 cm³ Benzin versetzt, wobei sich sofort in der Kälte ein gelbgrüner Niederschlag abschied. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden am Wasserbad gekocht. Nach Abfiltrieren und gründlichem Ausziehen des Niederschlages mit Äther verblieb als Rückstand am Filter das salzsaure Salz des asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamins. Die ätherische Lösung wurde partiell abgedunstet, wobei sich braunrote Krystallnadeln abschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther wurde der konstante F. P. 152° gefunden. Die Verbindung ist in Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff schwerer, in Benzin unlöslich. Das über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz gebrachte rotbraune Produkt ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₄H₁₄O₂N₂SCI eines 1-Dimethylamino-4(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzols (VI) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1038 g Subst. 0.1975 g CO₂ 0.0366 g H₂O.

0.0999 g „ 11.3 cm³ N (17°, 736 mm).

0.1079 g „ 0.0491 g AgCl 0.0755 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₂N₂SCI.

ber. C 51.91; H 4.36; N 12.98; Cl 10.96; S 9.91.

gef. C 51.89; H 3.95; N 12.90; Cl 11.26; S 9.61.

Behufs Oxydation wurden 2 g der angeführten Verbindung in der Kälte, in 30 cm³ konzentrierter Salpetersäure gelöst, wobei intensive Rotfärbung beobachtet wurde. In Wasser ausgegossen, fiel ein roter flockiger Niederschlag aus, der mehrmals aus stark verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise wurden feine rote Nadeln vom konstanten F. P. 102° erhalten. Dieselben sind in Eisessig und Alkohol leicht, in Aceton schwerer, in fast allen anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe, mit Wasser oder mit Alkalien gekocht, tritt unter Abscheidung eines braunen Produktes Zersetzung ein. In der Annahme, daß ein basischer Farbstoff

¹ Bull. Soc. Chim. de France [4] 41, 34 (1927). C. 1927. I. 1815.

in Form seines salpetersauren Salzes vorliege, wurden Färbeversuche auf gebeizter Baumwolle durchgeführt. Diese wurde zuerst rot angefärbt, doch ging die Farbe beim Waschen mit heißem Wasser in Braun über. Dieselbe Unbeständigkeit der Farbe wurde beobachtet, wenn Schafwolle in einer schwach essigsauen Lösung direkt angefärbt wurde. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachten roten Nadeln ergaben bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{13}O_5N_4SCl$ (VII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.0934 g Subst. 0.1481 g CO_2 0.0285 g H_2O .
 0.1063 g „ 0.1702 g CO_2 0.0361 g H_2O .
 0.0819 g „ 0.95 cm^3 N (17° , 756 mm).
 4.340 mg „ 1.530 mg AgCl.

$C_{14}H_{13}O_5N_4SCl$.

ber. C 43.68; H 3.41; N 14.57; Cl 9.22.

gef. C 43.25, 43.67; H 3.42, 3.80; N 14.23; Cl 8.72.

Zur Darstellung der freien Base wurde 1 g des salpetersauren Salzes in Alkohol gelöst und mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in viel Wasser ausgegossen, wobei ein grünbrauner flockiger Niederschlag ausfiel, der nach dem Filtrieren und Trocknen dunkelbraun aussah. Derselbe war in Äther, Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff schwerer, in Benzin fast unlöslich. In konzentrierten Säuren löst er sich im allgemeinen mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure jedoch mit violetter Farbe. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol wurde ein konstanter Zersetzungspunkt bei 186° ermittelt (Ausbeute 0.8 g). Die Mischschmelzpunkte mit dem durch Kochen des salpetersauren Salzes mit Wasser oder Alkalien erhaltenen Produkte zeigten keine Depressionen, so daß die Identität dieser auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen bewiesen erscheint. Diese freie Base wurde auch bei Oxydation des Anilids (VI) mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung erhalten. Wird die Base mit wenig konzentrierter Salpetersäure versetzt, so löst sie sich, wie schon gesagt, mit roter Farbe auf. Beim Ausgießen dieser Lösung in Wasser fällt wieder das rote salpetersaure Salz aus, welches nach Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure durch einen Mischschmelzpunkt mit dem früher beschriebenen salpetersauren Salz identifiziert wurde. Bei Behandlung der freien Base mit Oxalsäure, Weinsäure und Chromsäure konnte man auch die Bildung der entsprechenden Farbsalze an der auftretenden Rotfärbung erkennen. Außer bei der letztgenannten Säure konnten die dabei entstehenden Produkte wegen ihrer Unbeständigkeit nicht gefaßt werden. Die über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz getrocknete Substanz vom F.P. 186° ergab bei der Analyse Werte,

die auf die Formel $C_{14}H_{14}O_5N_3SCl$ (VIII) hinwiesen.

5.107 mg Subst. 9.199 mg CO_2 1.951 mg H_2O .
 0.1010 g „ 11.00 cm^3 N (20° , 756 mm).
 0.1084 g „ 0.0465 g AgCl 0.0781 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_5N_3SCl$.

ber. C 49.46; H 4.15; N 12.37; Cl 10.44; S 9.44.

gef. C 49.12; H 4.28; N 12.62; Cl 10.61; S 9.89.

Werden 2 g des aus asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Chlornitrophenylschwefelchlorid gebildeten Anilids in Aceton gelöst und mit einer wässrigen Lösung von überschüssiger, freier Chromsäure versetzt, so färbt sich das Gemisch sofort stark rot und scheidet einen roten Niederschlag aus, der durch Ausgießen in Wasser vollständig ausgefällt werden konnte. Der Körper ist getrocknet rotbraun gefärbt (Ausbeute 3.5 g), in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in konzentrierten Säuren leicht löslich. Die Substanz ist umschmelzbar und hinterläßt beim Verbrennen einen grünen Rückstand von Chromoxyd. Mit Salpetersäure erwärmt, geht das Produkt in das früher beschriebene salpetersaure Salz über.

Hiebei konnte im sauren Filtrat das Chrom qualitativ mit Ammoniak als Chromhydroxyd nachgewiesen werden. Beim Kochen mit Wasser sowie auf Zusatz von Alkalilauge scheidet sich aus der Chromverbindung die Base ab, was durch einen Mischschmelzpunkt mit dieser vorher beschriebenen Verbindung nachgewiesen wurde. Versuche, sechswertiges Chrom mit Kaliumjodid qualitativ in der Chromverbindung selbst nachzuweisen, verliefen negativ, da keine Jodabscheidung beobachtet werden konnte. Ebenso ergebnislos war die Probe mit Wasserstoffsuperoxyd und Äther. Die Analysen des über Chlorealcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Produktes ergaben folgende Werte:

4.948 mg	Subst.	6.625 mg	CO ₂	1.654 mg	H ₂ O	0.883 mg	Rückst. (Cr ₂ O ₃).
0.1137 g	„	0.1563 g	CO ₂	0.0356 g	H ₂ O.		
0.0938 g	„	0.1308 g	CO ₂	0.0238 g	H ₂ O.		
0.0978 g	„	8.05 cm ³	N (20°, 756 mm).				
0.1215 g	„	0.0394 g	AgCl	0.0708 g	BaSO ₄ .		
0.1291 g	„	0.0243 g	Cr ₂ O ₃ .				

gef. C 36.52, 37.49, 38.03; H 3.74, 3.50, 3.38; N 9.54; S 8.00; Cl 8.02; Cr 12.23, 12.88.

Beim Versetzen einer Eisessiglösung des aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin hergestellten Anilids mit Natriumbichromat, färbte sich die Lösung sofort dunkelrot. Beim Ausgießen in Wasser fiel nicht, wie im Vorversuch in der Epruvette, bei dem die Bildung des roten chromhaltigen Oxydationsproduktes beobachtet wurde, ein rotes, sondern ein braunes Reaktionsprodukt aus, das nach der Reinigung den F. P. 186° zeigte und mit der früher beschriebenen Base identisch war.

Studien über Arylsulfochloride, II.

Von

Erich Gebauer-Fülneegg, Eugen Riesz und Siegfried Ilse

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1928)

Nachdem bei der Reaktion zwischen Jodnatrium und Benzolsulfochlorid in acetonischer Lösung als Endprodukte lediglich benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyldisulfon gefaßt worden war¹, die gesuchten Arylsulforadikale jedoch nicht erhalten werden konnten, sollte in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen werden, bei entsprechender Substitution der Arylsulfochloride die Existenzfähigkeit derartiger Radikale auf dem genannten Wege weiters zu prüfen. Naheliegend war es, insbesondere die linearen Derivate mit substituierter *p*-Stellung zur Sulfogruppe für die geplanten Reaktionen heranzuziehen, da Radikalbildung durch stärkere Belastung eines der 6 Schwefelvalenzen eher möglich erschien. *p*-Toluolsulfochlorid und Biphenyl-*p*-monosulfochlorid dienten als Ausgangsmaterial in Erwartung, bei diesen graduell verschieden beschwerten Körpern einen eventuellen Einfluß der Substituenten verfolgen zu können. Bei der Darstellung des Biphenylmonosulfochlorids wurde allerdings insofern Schwierigkeiten begegnet, als oft an dessen Stelle das bereits von Gabriel und Deutsch² beschriebene Biphenyldisulfochlorid erhalten wurde. Die schon von Engelhardt und Latschinoff³ beschriebene Unbeständigkeit des Kaliumsalzes der Biphenylmonosulfosäure gegen Temperaturerhöhung kann wohl als Ursache dieses Befundes angesehen werden. Es wurde daher nach besseren Darstellungsbedingungen dieser Säure gesucht und dieselben durch Sulfurierung mittels konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei etwa 50° C gefunden. Über dieses Verfahren soll von anderer Seite ebenfalls noch berichtet werden. Danach wird die Säure in einer 90% der Theorie übersteigenden Ausbeute erhalten und kann nach dem Trocknen unter Vermeidung von Temperaturerhöhung leicht in das entsprechende Biphenylmonosulfochlorid vom Schmelzpunkt 115° übergeführt werden. Über ein anderes Darstellungsverfahren, welches im hiesigen Laboratorium bei den systematischen Untersuchungen der Wechselwirkung von Chlor-

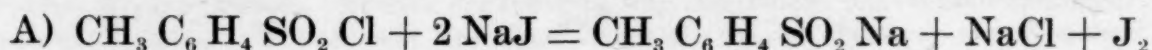
¹ M. 47, 185 (1926); C. 27, I. 754.

² B. 13, 386 (1830).

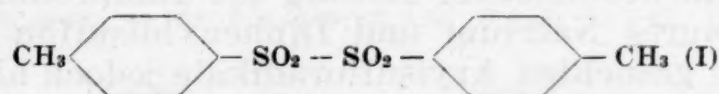
³ Z. f. Ch. 14, 259 (1871).

sulfonsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen aufgefunden wurde, soll ebenfalls noch an anderer Stelle berichtet werden.

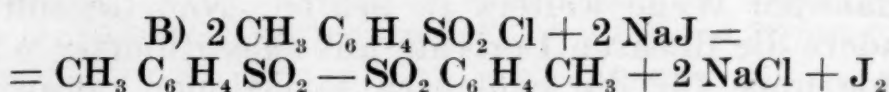
Bei der Einwirkung von Jodnatrium in acetonischer Lösung auf *p*-Toluolsulfochlorid wurde zunächst toluolsulfinsaures Natrium gefaßt, dessen Entstehung sich nach der Gleichung:



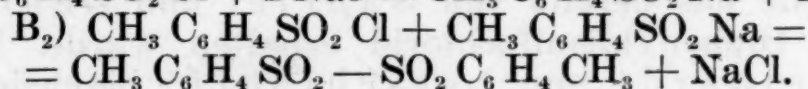
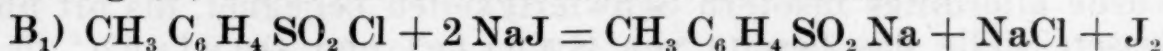
erklärt. Das toluolsulfinsaure Natrium wurde durch Überführung in die freie Säure vom Schmelzpunkte 84° identifiziert. Die *p*-Toluolsulfinsäure wurde zum erstenmal von Otto und Gruber¹ durch Reduktion von *p*-Toluolsulfochlorid mittels Natriumamalgam hergestellt. Es wurde hiebei auch in Analogie zu der erwähnten, bereits ausgeführten Arbeit Di-*p*-tolyl-disulfon (I)



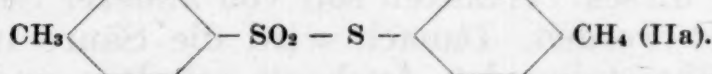
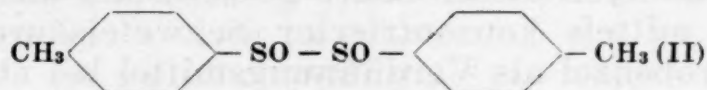
vom Schmelzpunkt 212° erhalten, dessen Entstehung nach der Gleichung:



zu erklären ist. Das Di-*p*-tolyl-disulfon wurde zum erstenmal von Kohler und Macdonald² durch Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf toluolsulfinsaures Natrium erhalten. Bei Berücksichtigung dieser Herstellungsmethode des Di-*p*-tolyl-disulfons kann man die oben aufgeschriebene Bruttoformulierung (B) auch durch Stufenreaktionen erklären:



Außer diesen beiden Reaktionsprodukten (Toluolsulfinsäure und Di-*p*-tolyl-disulfon) wurde auch das Di-*p*-tolyl-disulfoxyd (II) vom Schmelzpunkt 78° erhalten.



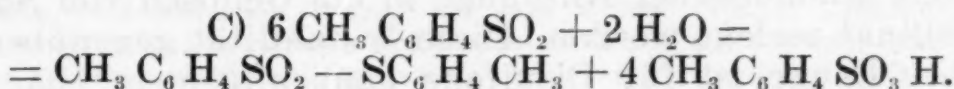
Dieses Sulfoxyd hat C. Märker³ als erster bei der Oxydation von *p*-Mercaptotoluol mittels Salpetersäure erhalten und hiebei die beiden oben angeführten Formulierungen in Betracht gezogen.

¹ A. 142, 92 (1867).

² Am. 22, 222; Beilstein, Erg.-Bd. II, 487.

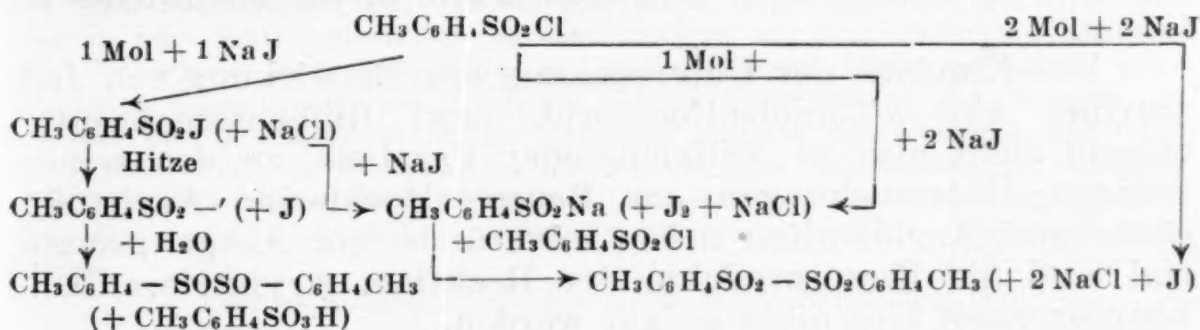
³ A. 136, 83 (1865).

Später wurde das erwähnte Disulfoxyd von R. Otto und J. Tröger¹ aus den von ihnen aus toluolsulfinsaurem Natrium und Jod dargestellten *p*-Toluolsulfojodid durch Einwirkung von Wasser, bzw. von Alkohol erhalten. Diese Darstellungsmethode hat für die vorliegende Arbeit das größte Interesse; die genannten Autoren erklären nämlich die Entstehung dieser Verbindung beim Erhitzen des Toluolsulfojodids mit Wasser durch die Annahme, daß durch die Wärme ein Teil des Jodids zu Jod und dem Radikal $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ dissoziiert, daß dieses sich aber unter dem Einfluß von Wasser nach der Reaktionsgleichung (C) sofort in die Sulfonsäure und das Disulfoxyd verwandelt:



Im Hinblick darauf könnte das Auftreten des Disulfoxyds im Verlauf der vorliegenden Arbeit als Stütze für einen Reaktionsverlauf dienen, bei welchem ein Sulforadikal intermediär auftritt. Danach würde auch die Bildung des toluolsulfinsauren Natriums nicht direkt nach der Gleichung A, sondern stufenweise über ein Radikal verlaufen.

Zur besseren Einsicht soll ein Schema den möglichen Reaktionsverlauf zwischen Jodnatrium und Toluolsulfochlorid veranschaulichen.

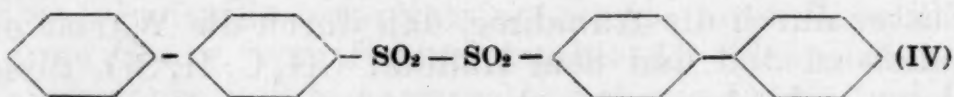


Daß alle diese Reaktionen, die übrigens nebeneinander zu verlaufen scheinen, sich nicht quantitativ abspielen, beweist schon der Umstand, daß eine ziemlich erhebliche Menge *p*-Toluolsulfochlorid, also Ausgangsmaterial, zurückgewonnen wurde.

Da, wie bereits erwähnt, eine brauchbare Methode zur Darstellung des Biphenylmonosulfochlorids gegeben war, konnte nun auch in diesem Falle, ähnlich wie beim *p*-Toluolmonosulfochlorid, die Einwirkung von Jodnatrium untersucht werden. Hierbei wurden analog wie beim Versuch in der Toluolreihe die Biphenylmonosulfonsäure und das Di-biphenyl-*p*-disulfon erhalten. Auch Biphenylmonosulfochlorid konnte in nicht unbeträchtlichem Ausmaße zurückgewonnen werden. Jedenfalls können die bei der Einwirkung von Jodnatrium auf Biphenylmonosulfochlorid sich abspielenden Reaktionen analog denen

¹ B. 24, 480 (1891).

der Toluolreihe formuliert werden. Die Biphenylmonosulfinsäure vom Schmelzpunkt 70° ist eine schon bekannte Verbindung durch Reduktion einer ätherischen Lösung von Biphenylmonosulfochlorid mittels Natriumamalgam hergestellt. Das bisher und wurde zum erstenmal von S. Gabriel und A. Deutsch¹ unbekannte Di-biphenyl-*p*-disulfon vom Schmelzpunkte 214°



wurde durch Analysen als solches identifiziert, andererseits konnte es mittels alkoholischer Kalilauge in ein Gemisch von Sulfonat und Sulfinat zerlegt werden. Diese Instabilität gegenüber alkoholischer Lauge ist für Disulfone ganz allgemein charakteristisch und auch in der Literatur erwähnt². Es soll nicht unbemerkt bleiben, daß das Di-biphenyl-*p*-disulfon fast den gleichen Schmelzpunkt (214°) hat, wie das von S. Gabriel und A. Deutsch beschriebene Biphenylsulfon (Schmelzpunkt $214-216^{\circ}$), von welchem es aber auf Grund der Analysenresultate sowie des beschriebenen chemischen Verhaltens und des Mischschmelzpunktes (Depression ca. 12°) absolut verschieden ist. Obwohl das Biphenylmonosulfochlorid infolge seiner schweren Belastung zur Isolierung eines Radikals eher prädestiniert erschien, gelang es auch in diesem Falle nicht, ein solches zu fassen.

Das Ergebnis der Untersuchung der Einwirkung von Jodnatrium auf *p*-Toluolsulfochlorid, bzw. Biphenylmonosulfochlorid steht also in vollkommener Parallele zu den seinerzeitigen Untersuchungen am Benzolsulfochlorid: Arylsulfinsäure und Aryldisulfon neben unverändertem Ausgangsmaterial sind die Hauptprodukte der Reaktion. Arylsulforadikale konnten auch hier nicht gefaßt werden.

Trotz dieser negativen Ergebnisse sollen jedoch Studien über die Dissoziation der Aryldisulfone zur Klärung der Frage der Existenzfähigkeit solcher Radikale im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Versuchsteil.

Einwirkung von Jodnatrium auf *p*-Toluolmonosulfochlorid.

Ein Zehntel Mol *p*-Toluolmonosulfochlorid vom Schmelzpunkt 68° wurde in Aceton, das mit Kaliumkarbonat sorgfältig getrocknet war, gelöst und mit einer Lösung von einem Zehntel Mol Jodnatrium in Aceton versetzt. Schon beim Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten trat unter Jodabscheidung Braunfärbung auf. Das Reaktionsgemisch wurde nun 24 Stunden sich selbst überlassen. Aus der dunklen Flüssigkeit war unterdessen ein hell gefärbter Niederschlag ausgefallen, der abgesaugt wurde. Der Niederschlag, der zur Entfernung der Jodverunreinigung

¹ B. 13, 388 (1880).

² Beilstein, Erg.-Bd. II, 487, J. pr. 63, 171 (1901), C. 01, I, 450.

mit Aceton gewaschen wurde, war wasserlöslich. Kochsalz konnte in reichlichen Mengen festgestellt werden. Der helle Niederschlag zeigte beim Glühen Verkohlungerscheinungen (Nachweis organischer Substanz) und ferner reagierte der Glührückstand auch alkalisch; es war folglich naheliegend, daß neben Kochsalz auch das Na-Salz einer organischen Säure vorliege. Um dieselbe in Freiheit zu setzen, wurde der gesamte helle Niederschlag in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit geglühtem Glaubersalz getrockneten Lösung krystallisierte nach Abdunsten des Äthers eine schwefelhaltige, halogenfreie Substanz, welche durch ihren Schmelzpunkt von 84° und auch durch ihre chemischen Eigenschaften als Toluolsulfonsäure erkannt wurde. Die nach dem Abfiltrieren vom hellen Niederschlag verbleibende dunkle Acetonlösung wurde in zwei Hälften geteilt. Der eine Teil wurde mit überschüssigem Wasser versetzt, worauf ein gelblich gefärbter Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt und zu seiner Reinigung nach den im folgenden beschriebenen Methoden verfahren. Zunächst wurde der gelbliche Niederschlag mit einer Natriumthiosulfatlösung aufgeschlemmt, worauf ein rein weißes Produkt zurückblieb, von welchem schon beim Digerieren mit Äther in der Kälte ein Teil sehr leicht löslich war. Der in Äther gegangene Teil wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Ausgangsmaterial (Toluolsulfochlorid) erkannt, der in Äther schwer lösliche Teil auf Grund des Schmelzpunktes von 212° als Di-*p*-tolyl-disulfon, welches zum erstenmal von Kohler und Macdonald¹ hergestellt worden war. Letztgenannte Verbindung ist ganz unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in Aceton. Auf Grund der besprochenen Ergebnisse könnte angenommen werden, daß der gelbliche Niederschlag aus einem durch Jod verunreinigten Gemisch vom Ausgangsmaterial und Di-*p*-tolyl-disulfon besteht. Wurde der gelbe Niederschlag statt mit Natriumthiosulfat mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, so war das Resultat analog, indem ein Gemisch von Di-*p*-tolyl-disulfon und Ausgangsmaterial zurückblieb, während aus der violett gefärbten Schwefelkohlenstofflösung Ausgangsmaterial (Toluolsulfochlorid), soweit es in Lösung gegangen war, auskrystallisierte. Wurde jedoch der Niederschlag statt mit Schwefelkohlenstoff mit Alkohol gewaschen, dann blieb nur das Di-*p*-tolyl-disulfon vom Schmelzpunkt 212° zurück, während aus dem alkoholischen Filtrat eine Verbindung auskrystallisierte, die nach weiterem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 78° zeigte. Dieser Schmelzpunkt war identisch mit dem des bereits bekannten, in der Literatur vielfach beschriebenen Di-*p*-tolyl-disulfoxyds. Auch die Analysen der im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{14}O_2S_2$ eines Di-*p*-tolyl-disulfoxyds berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4.609 mg Substanz lieferten	10.184 mg CO_2 ,	2.297 mg H_2O
5.379 " " "	11.865 " CO_2 ,	2.655 " H_2O
0.1491 g " "	0.2495 $BaSO_4$	
Ber. für $C_{14}H_{14}O_2S_2$	= C 60.33, H 5.07, S 23.5	
Gef.	= C 60.26, 60.16, H 5.57, 5.52, S 22.89.	

Das Auftreten des Disulfoxyds nach dem Waschen mit Alkohol läßt die Möglichkeit offen, daß der gelbliche Niederschlag nicht nur aus einem Gemisch von Di-*p*-tolyl-sulfon und Toluolsulfochlorid besteht, sondern daß auch Toluolsulfojodid beigemischt war, denn nach R. Otto und J. Tröger¹ entsteht aus dem Toluolsulfojodid beim Behandeln mit Alkohol, wenn auch nur in geringer Menge, Disulfoxyd. Dasselbe könnte allerdings auch aus dem Toluolsulfochlorid beim Behandeln mit Alkohol entstanden sein.

Wie früher erwähnt, war nur ein Teil des nach Abfiltrieren des zuerst ausgefallenen Niederschlages verbleibenden Filtrates mit Wasser ausgefällt worden. Im anderen Teil wurde das Aceton im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit sehr viel Äther in der Hitze extrahiert. Nach dem Abkühlen wurde der braun gefärbte Äther mit einer wässerigen Thiosulfatlösung entfärbt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen abgedampft, worauf geringe Mengen Di-*p*-tolyl-disulfon und Ausgangsmaterial (Toluolsulfochlorid) auskrystallisierten.

¹ Am. 22, 222.

¹ B. 24, 480 (1891).

Einwirkung von Jodnatrium auf Diphenylmonosulfocchlorid.

Ein Zehntel Mol Diphenylmonosulfocchlorid vom Schmelzpunkt 115° wurde in Aceton, das mit Kaliumcarbonat sorgfältigst getrocknet war, gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von einem Zehntel Mol Jodnatrium versetzt. Wie beim entsprechenden Versuche der Toluolreihe verfärbte sich auch hier die Lösung, nachdem sie 24 Stunden gestanden war, dunkelbraun. Der sich inzwischen abgeschiedene hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, von anhaftendem Jod durch Waschen mit Aceton befreit und darauf mit Wasser in der Wärme digeriert, wobei ein gelblich gefärbter Rückstand verblieb. In der wässrigen Lösung wurde einerseits Kochsalz nachgewiesen, anderseits nach Ansäuern und Ausäthern die freie Diphenylmonosulfinsäure vom Schmelzpunkt 70° . Diese Säure war zum erstenmal von S. Gabriel und R. Deutsch¹ hergestellt worden. Der erwähnte gelbliche Rückstand war in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich und konnte aus Chloroform umkrystallisiert werden, worauf ein konstanter Schmelzpunkt von $214\text{--}216^{\circ}$ beobachtet wurde. Diese Verbindung gab, im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ eines Di-biphenyldisulfons berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4.527 mg Substanz	lieferten	11.072 mg CO_2 ,	1.947 mg H_2O
4.303 „	„	10.403 „ CO_2 ,	1.809 „ H_2O
4.816 „	„	11.675 „ CO_2 ,	1.990 „ H_2O
0.1534 g	„	0.1666 g BaSO_4 .	
Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C } 66.32, \text{H } 4.18, \text{S } 14.77$			
Gef. $\text{C } 66.70, \text{H } 4.81, \text{S } 14.91$			
$\text{C } 65.89, \text{H } 4.69$			
$\text{C } 66.12, \text{H } 4.62.$			

Das nach dem Absaugen des ursprünglich ausgefallenen Niederschlages verbleibende acetonische Filtrat wurde nun auch wieder in zwei Hälften geteilt. Die eine wurde mit Wasser ausgefällt und der entstandene voluminöse braune Niederschlag abgesaugt, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Aus der violett gefärbten Schwefelkohlenstofflösung krystallisierte eine bei 114° schmelzende Verbindung aus, die durch Mischschmelzpunkt als Ausgangsmaterial erkannt wurde. Ungelöst in Schwefelkohlenstoff blieben geringe Mengen des bei 214° schmelzenden Disulfons.

Es wurde nun die früher erwähnte zweite Partie des acetonischen Filtrats im Vakuum bis zur Trockene eingedunstet, der Rückstand mit Äther digeriert. Aus der auf diese Weise erhaltenen ätherischen Lösung, die mit wässrigem Natriumthiosulfat von Jod befreit worden war, krystallisierte beim Abdunsten des Äthers auch das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 115° aus. Der nicht in Äther gegangene Anteil wurde als Di-biphenyldisulfon vom Schmelzpunkt 214° erkannt. Diese letztgenannte Verbindung, für deren Konstitution sowohl die Analysen als auch die Herstellungsart beweiskräftig wären, sollte nun überdies auch noch durch ihr chemisches Verhalten charakterisiert werden. Zu diesem Zwecke wurde das Disulfon in 15%iger alkoholischer Lauge aufgeschlemmt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich alles gelöst (beim Eingießen in Wasser fiel nichts mehr aus), worauf angesäuert und ausgeäthert wurde. Aus dem ätherischen Filtrat gelang es, nach Abdunsten des Äthers, wenn auch nur geringe Mengen eines bei 138° schmelzenden Körpers zu isolieren, der durch Mischschmelzpunkt als freie Diphenylmonosulfosäure erkannt wurde. Dieselbe wurde am hiesigen Institut von anderer Seite zum erstenmal hergestellt, worüber noch, wie bereits erwähnt, berichtet werden soll.

¹ B. 13, 388 (1880).

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. II.

Über den Zusammenhang von passivierender Strom- dichte und Zeit

Von

Wolf Johannes Müller und Otto Löwy

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Februar 1928)

(Mit 16 Textfiguren)

In den Arbeiten der letzten Jahre des einen von uns¹ wurde gezeigt, daß bei Verwendung geschützter Elektroden ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der zur anodischen Passivierung notwendigen Zeit und der angewendeten Stromdichte besteht. Der Zusammenhang erhellte einmal aus der guten Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte und aus der Tatsache, daß bei graphischer Auftragung eine regelmäßige Kurve erhalten wurde. Der Versuch, diese Kurven durch eine einfache Formel darzustellen, war nicht gelungen, wenn auch eine einigermaßen stimmende Interpolationsformel gefunden werden konnte.

Einen Anhalt zu einer rationellen vorläufigen Theorie der Erscheinung, gibt die Theorie der Bedeckungskurven, in der Arbeit von W. J. Müller und K. Konopický¹. Nach dieser Arbeit gilt für die Bedeckungskurven die Gleichung

$$t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i - i_r} \right] \text{ wo } C = \frac{S}{K(1-u)} \frac{\partial \cdot F_0}{i_0}$$

$$\text{und } A = \frac{S \partial^2 E}{\alpha K (1-u) (i_0 - i_r)} \text{ ist.}$$

(Die Zeichenbedeutung ist in der angezogenen Arbeit angegeben.)

Wie dort entwickelt, wird $t = C$, wenn das hyperbolische Glied gleich dem logarithmischen Glied der Funktion wird. Dieser Wert von t stellt gerade die Zeit bis zum schnellen Abfall

¹ Die Arbeiten werden bei Bezugnahme mit folgenden Nummern zitiert:

1. W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 1924, p. 401 ff.
2. Derselbe, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 61 ff.
3. Derselbe und E. Noack, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 293 ff.
4. Derselbe, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 559 ff.
5. Derselbe, Zeitschr. f. Elektrochem. 1927, Bd. 33, p. 401.
6. Derselbe u. Konopický, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 711 ff.

der Stromstärke, welcher für die Passivierung bezeichnend ist, dar. Es gilt also für diese Zeit die Beziehung

$$t_p = \frac{S \cdot \delta}{K(1-u)} \cdot \frac{F_0}{i_0} \quad (1)$$

wo t_p die Passivierungszeit, S das spezifische Gewicht, k das elektrochemische Äquivalentgewicht des schichtbildenden Stoffes, u die Überföhrungszahl der Anions, δ die Schichtdicke und $\frac{F_0}{i_0}$ die reziproke anfängliche Stromdichte bedeutet.

In dieser Gleichung muß nun die mittlere Dicke der Schichte δ als Funktion der Stromdichte ausgedrückt werden, um eine Beziehung zwischen Passivierungszeit und Stromdichte zu erhalten.

Alle Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Schichtdicke mit der Stromdichte variiert, u. zw. ist die Schichtdicke um so kleiner, je höher die Stromdichte ist. Allgemein mathematisch ausgedrückt, können wir also

$$\delta = \alpha \left(\frac{i}{F_0} \right)^{-n} \quad (2)$$

setzen, wo α eine Konstante, die der Schichtdicke bei der Stromdichte 1 entspricht und n einen Exponentialkoeffizienten bedeutet, der sich aus den experimentellen Daten ergeben muß. Setzen wir diesen Wert von δ in die Gleichung 1 ein, so erhalten wir

$$t_p = \alpha \frac{S}{K(1-u)} \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-(n+1)} \quad (3)$$

Ersetzen wir die Konstante $\frac{\alpha \cdot S}{K(1-u)}$ durch B , wird

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-(n+1)} \quad (4)$$

oder logarithmisch

$$\log t_p = \log B - (n+1) \log \frac{i_0}{F_0} \quad (5)$$

Ist diese Beziehung richtig, so müssen die in den früheren Arbeiten gegebenen Zahlen über den Zusammenhang von t_p und i_m in einem doppelt logarithmischen Koordinatensystem aufgetragen, angenähert gerade Linien ergeben. In Fig. 1 sind die in der Tabelle 4 der Arbeit 1 gegebenen Tabellenwerte als c , die in der Arbeit über Nickel, Seite 562, gegebenen Werte als b , die in der Arbeit über Chrom von W. J. Müller und Noack, Seite 309, angegebenen Werte als a sowie noch nicht publizierte, von W. J. Müller und Noack aufgenommene Werte über

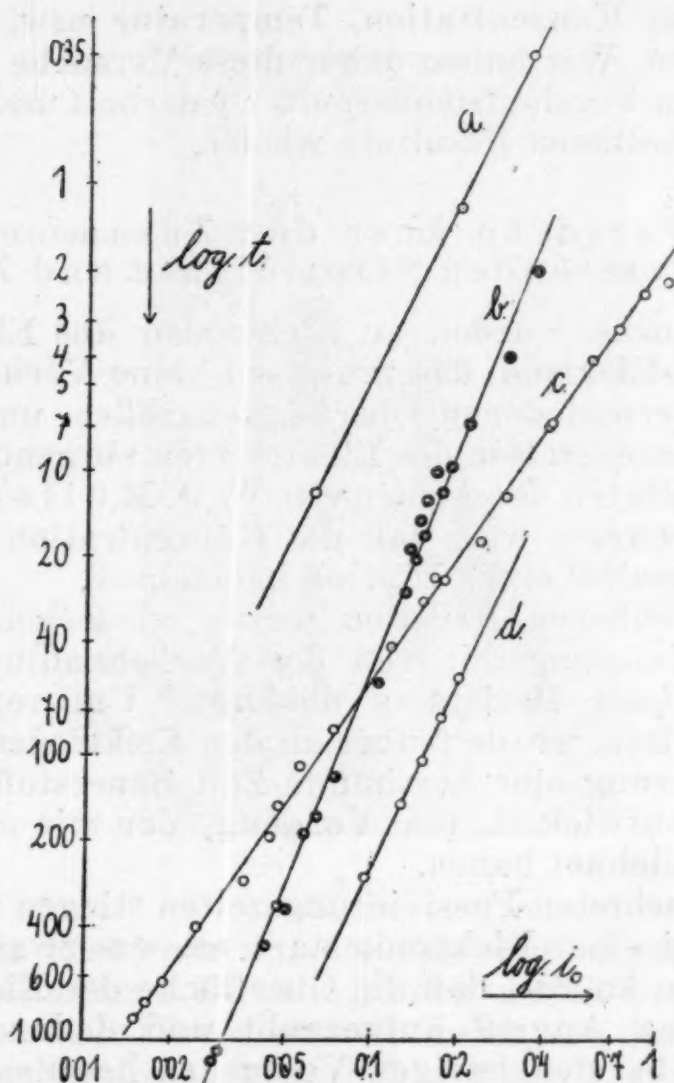


Fig. 1.

Zink als *d* in dieser Weise aufgetragen. Die aufgetragenen Werte sind alle auf Stromdichten umgerechnet. Die Kurven lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

- a) für Cr in $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 : $\log t = -2 \log i_0 - 1.31876$
- b) für Ni in $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 ges. mit NiSO_4 aq. $\log t =$
 $-2.56 \log i_0 - 0.8877$
- c) für Fe in $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 ges. mit FeSO_4 aq. $\log t =$
 $-1.46 \log i_0 + 0.2787$
- d) für Zn in $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 ges. $\log t = -2.17 \log i_0 + 0.21484$

Die Aufzeichnung in dem logarithmischen Koordinatensystem erfolgte so, daß die Stromdichte steigend als Abszisse, die Logarithmen der Zeit fallend als Ordinate aufgezeichnet sind. Die angeführten Gleichungen ergeben sich aus den der Kurve entnommenen Gleichungen durch Multiplizieren mit -1 . In der gleichen Weise sind auch die später folgenden Kurven aufzufassen.

Ein Blick auf diese Kurven und Gleichungen zeigt, daß die oben abgeleitete Gesetzmäßigkeit jedenfalls im weitesten Umfang besteht. Bei allen diesen Kurven war natürlich auf genaue

Einhaltung von Konzentration, Temperatur usw. keine Rücksicht genommen. Wir haben daher diese Versuche zunächst für Eisen mit allen Vorsichtsmaßregeln wiederholt und geben nachstehend die erhaltenen Resultate wieder.

I. Genaue Versuche über den Zusammenhang der passivierenden Stromdichte und Zeit.

Die Versuche wurden an Elektroden aus Elektrolyteisen von **Griesheim-Elektron**, das praktisch keine Verunreinigungen enthielt, bei verschiedenen Oberflächengrößen und unter Variation der Konzentration des Elektrolyten vorgenommen, wobei nach den Resultaten der Arbeit von W. J. Müller und Konopicky zu erwarten war, daß die Konzentration des Elektrolyten an Ferrosulfat einen Einfluß haben muß.

In den früheren Arbeiten wurde wiederholt festgestellt, daß die Passivierungszeit von der Vorbehandlung der Elektrode in gewisser Beziehung abhängt. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde früher an den Elektroden nach vollendeter Passivierung eine bestimmte Zeit Sauerstoff mit höherer Stromdichte entwickelt, ein Vorgang, den wir als Spülen der Elektrode bezeichnet haben.

Die beobachteten Passivierungszeiten stiegen mit der Dauer der Benutzung einer Elektrode stark an, was zwanglos dadurch erklärt werden konnte, daß die Oberfläche der Elektrode durch den anodischen Angriff aufgeraut und dadurch vergrößert wurde. Da es bei den jetzigen Versuchen hauptsächlich darauf ankam, mit einer möglichst gut definierten Oberfläche zu arbeiten, wurden die Versuche so angestellt, daß für jeden Versuch frisch abgeschliffene Elektroden zur Verwendung gelangten. Die Elektroden waren als kreisrunde abgedrehte Blöckchen mit 1—2 cm Länge ausgebildet.

Da bei den früheren Methoden der Herstellung der geschützten Elektroden¹ — Einkitten der Elektroden in einen Schliff, auf welchen ein zweiter Schliffteil als Hütchen aufgesetzt wurde — ein derartiges häufiges Nachschleifen der Elektrode praktisch unmöglich war, wurde die Konstruktion der Hütchen-elektroden so abgeändert, daß ein bequemes Herausnehmen des Eisenblöckchens möglich war. Dies konnte auf folgende Weise erreicht werden, welche in Fig. 2 dargestellt ist.

A ist ein umgebogenes Glasrohr, welches auf der kürzeren Seite in ein weiteres Glasrohr von der Dicke der zu benutzenden Elektrode mündet. Durch dieses Glasrohr ist ein Stahldraht B gezogen, der in der Erweiterung zu einer Spirale aufgewunden ist, an welcher am Ende eine Kontaktplatte aus Kupfer angelötet ist. Die Zusammensetzung der Elektrode geschieht so, daß über den Eisenzylinder C ein genau gleichlumiger Gummischlauch D gezogen wird, und mit Hilfe dieses Gummischlauches

¹ W. J. Müller 1.

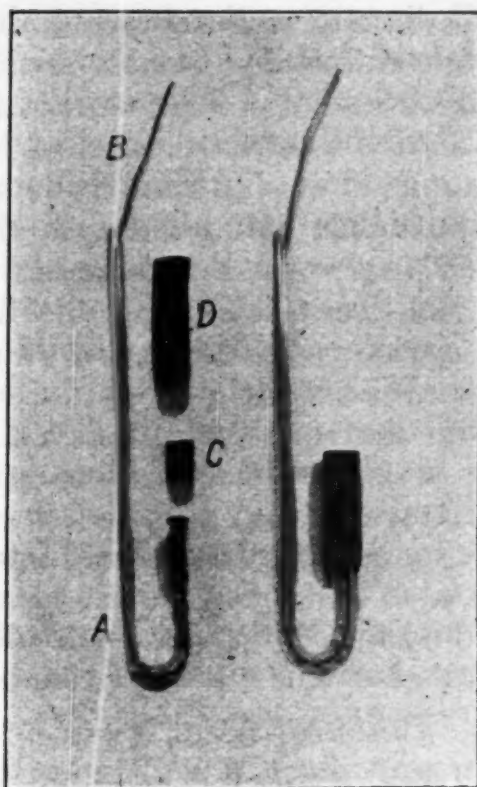


Fig. 2

wird nun die Elektrode auf das Glasrohr so aufgeschoben, daß einmal vollkommene Dichtung nach außen erreicht wird und anderseits an der Eiselektrode durch die Federwirkung der Spirale ein guter Kontakt mit dem Eisenblöckchen hergestellt wird. Als „Hütchen“ dient dann der über die Elektrodenfläche vorstehende Teil des Gummischlauches. Die Höhe des überstehenden Teiles wurde mit einer Leere immer auf etwa 1 cm eingestellt. Die Figur zeigt links die einzelnen Teile der Elektrode, rechts die fertig zusammengesetzte Elektrode.

Zur Aufnahme der elektrischen Daten diente die schon mehrfach beschriebene Apparatur¹, die es gestattet, mit Hilfe einer Potentiometerschaltung beliebige Spannungen an die Zelle anzulegen. In der Zelle wurde als Kathode wie bei den früheren Versuchen eine konzentrisch um die Anode liegende Winklersche Platindrahtnetzkatode benutzt.

Eine besondere Wichtigkeit hat die Wahl des Elektrolyten, da es bei den Versuchen wesentlich darauf ankommt, daß während des Versuches das Polarisationspotential der Kathode absolut konstant bleibt. Bei Versuchen mit Eisen läßt sich diese Konstanz, wie schon in den früheren Arbeiten gezeigt, dadurch erreichen, daß man den aus den Lösungen von Ferrosulfat bestehenden Elektrolyten mit H_2O_2 teilweise oxydiert. Kleine Schwankungen, wie sie beim Einstellen und auch während des Versuches an der Platinkathode eintreten können, schaden nichts, weil man sich auf demjenigen Teil der Potentialkurve der

¹ W. J. Müller und Noack 3.

Ferro-Ferri-Elektrode bewegt, auf welchem das Potential von der Konzentrationsänderung nahezu unabhängig ist. Auf die geschützte Elektrode selbst, hat der Gehalt an Ferrieisen praktisch keinen Einfluß, weil einmal das Ferrosulfat in der an der Elektrode anliegenden Schicht sofort von der Elektrode reduziert wird und beim Inlösunggehen der Elektrode sich eine gesättigte, bzw. übersättigte Schicht von Ferrosalzlösung vorschiebt, welche eine Einwirkung von Ferri-Ionen auf die Elektrode während der Dauer des Versuches ausschließt. Eine wesentliche Vereinfachung der Versuchstechnik ergibt sich aus der oben angeführten Gleichung. Während bei den früheren Versuchen die Stromstärke über den ganzen Verlauf der Kurve in geeigneten Intervallen notiert wurde und aus den langsam abfallenden Werten von i ein Mittelwert i_m gebildet wurde, ergibt sich aus der Gleichung, daß in ihr nur der Anfangswert i_0 eine Rolle spielt. Man braucht also für diese Versuche nur den Wert i_0 zu ermitteln, bzw. ist das der Wert, der sich nach Einstellung der Anfangspolarisation, also kurz nach Stromschluß, ergibt¹.

Es wurde unter gleichzeitigem Abstoppen der Zeit der Anfangswert i_0 notiert und dann der Zeitpunkt des schnellen Abfalls abgestoppt. Dies ließ sich mit recht großer Genauigkeit durchführen, da die zeitliche Dauer des Abfalles schon bei schwachen Stromstärken unter 1 Sekunde, bei hohen unter $\frac{1}{10}$ Sekunde beträgt, so daß man die Sicherheit der Zeiteinstellung bei langsamen und mittleren Zeiten und einige Zehntelprozent bei ganz kurzen Zeiten natürlich nur auf einige Prozent genau schätzen kann.

Die Versuche in der Arbeit von 1924² hatten den Einfluß der Temperatur nicht übermäßig groß erscheinen lassen. Es zeigte sich aber bei den jetzigen Versuchen, daß die Temperatur für genaue Messungen nicht zu vernachlässigen ist. Die Versuche wurden deshalb im Thermostaten bei 20° durchgeführt. Der Thermostat wurde in üblicher Weise elektrisch beheizt und durch einen Heraeus'schen Regulator reguliert. Sehr groß erwiesen sich bei diesen Versuchen die Einflüsse der Ferrosulfatkonzentration. Es zeigte sich z. B. daß schon die Konzentrationsänderung, welche beim langen Benutzen desselben Elektrolyten durch Reduktion des Ferroeisens an der Kathode und Inlösunggehen der Anode eintritt, Einfluß auf die Passivierungszeit hat. Die definitiven Versuche wurden deshalb so vorgenommen, daß der Elektrolyt für eine bestimmte Versuchsserie in Mengen von einigen Litern angefertigt und analysiert wurde. In der Zelle kam dann der Elektrolyt nur für zwei Versuche, während welcher sich nach der durchgegangenen Strommenge die

¹ Dies gilt natürlich nur für den Fall, daß die Polarisation an der Kathode während des Versuches konstant bleibt. Ist dies unter Umständen nicht der Fall, muß bei derartigen Versuchen, die frühere Methode der Ermittlung des Mittelwertes aus leicht begreiflichen Gründen benutzt werden.

² W. J. Müller 1.

Konzentration nur wenig ändern konnte, in Verwendung. Dann wurde der Elektrolyt durch einen neuen Elektrolyten aus der Vorratsflasche ausgewechselt. Auf diese Art konnte auch bei längeren Versuchsreihen die Konzentration des Elektrolyten konstant gehalten werden. Die Durchführung einer solchen Versuchsreihe war dann folgende:

Der Elektrolyt wurde in das Elektrolysengefäß eingefüllt und die Temperaturkonstanz abgewartet. Während dieser Zeit wurde der Eisenzylinder der Elektrode auf einer 00-Schmirgelscheibe in üblicher Weise geschliffen, zur geschützten Elektrode zusammengestellt und dann ein Abfallversuch unter genauer Notierung der angelegten Spannung, der Stromstärke und der Zeit, ausgeführt. Die so erhaltenen Werte ergaben die Schleifwerte (Schleifkurven). Die Schleifwerte sind in den folgenden Figuren folgendermaßen kenntlich gemacht:

Die an der $\frac{1}{2}\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch \odot

Die an der 1-cm^2 -Elektrode gemessenen durch \circ

Die an der 2-cm^2 -Elektrode gemessenen durch \bigcirc

Nach vollendeter Passivierung wurde eine Minute lang bei einer Spannung von 6 Volt mit Sauerstoff gespült, der Strom ausgeschaltet, eine Minute gerastet, das ursprüngliche Potential wieder eingestellt und der Versuch wiederholt. Die so erhaltenen Werte ergaben die Spülwerte (Spülkurven). Diese Werte sind in den Figuren folgendermaßen kenntlich gemacht:

Die an der $\frac{1}{2}\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch $\text{---}\odot\text{---}$

Die an der 1-cm^2 -Elektrode gemessenen durch $\text{---}\circ\text{---}$

Die an der 2-cm^2 -Elektrode gemessenen durch $\text{---}\bigcirc\text{---}$

Sodann wurde die Elektrode herausgenommen, abgeschliffen und ein neuer Versuch bei anderem Potential durchgeführt. Die so erhaltenen Werte zeigten eine gute Reproduzierbarkeit. Bei jeder Elektrolytkonzentration wurden, um eine eventuelle Abhängigkeit von der Oberfläche zu prüfen, die Versuche mit drei Elektroden von etwa $\frac{1}{2}$, 1 und 2 cm^2 Oberfläche durchgeführt¹. Hierbei war besonders darauf zu achten, daß die verwendeten Elektroden in ihrer Oberfläche poren- und rissefrei waren, weil derartige Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche in verschiedener Weise störend einwirken. Die erhaltenen Zahlen wurden auf 1 cm^2 reduziert und stellen daher die Stromdichte in Ampere dar.

Für Versuchsreihe 1 (Fig. 3) kam ein Elektrolyt in Verwendung, der folgendermaßen hergestellt wurde: 1 n. Schwefelsäure wurde mit kristallisiertem Ferrosulfat gesättigt, mit Wasserstoffsuperoxyd teilweise oxydiert und mit kristallisiertem

¹ Die Oberfläche der 1 cm^2 Elektrode war genau 1.089 cm^2 .

Die Oberfläche der 2 cm^2 Elektrode war genau 2.038 cm^2 .

Die Oberfläche der $\frac{1}{2}\text{ cm}^2$ Elektrode war genau 0.487 cm^2 .

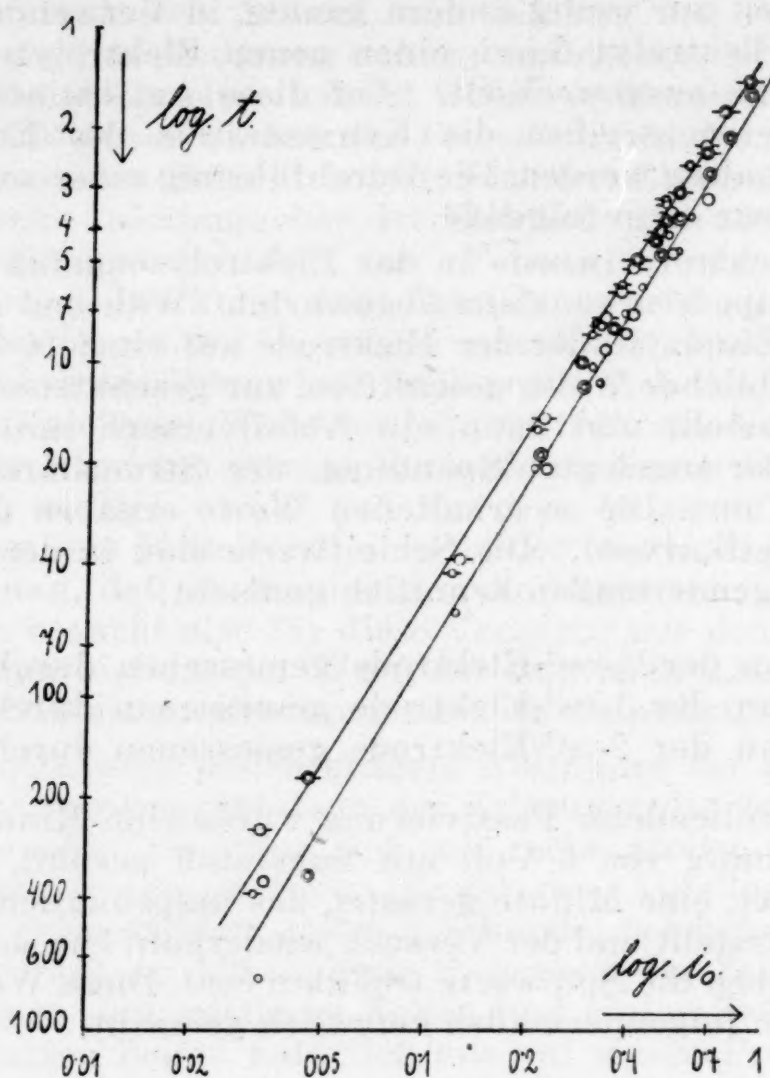


Fig. 3

FeSO_4 nachgesättigt. Die Analyse ergab im Liter 166.4 g Ferrosulfat und 129.6 g Ferrisulfat. Die Gleichung der in diesem Elektrolyten erhaltenen Schleifkurve war die folgende:

$$\log. t = 0.18184 - 1.7 \log. i_0$$

Die Elektrolyten für die Versuchsreihen 2, 3, 4 (Fig. 4, 5, 6) wurden analog angesetzt, nur ist nach der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd mit n. H_2SO_4 entsprechend verdünnt worden. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

Elektrolyt der Versuchsreihe 2 (Fig. 4, Tab. 1, 1a): im Liter 145.4 g Ferrosulfat, 52.18 g Ferrisulfat.

Gleichung der Schleifkurve: $\log. t = 0.21748 - 1.71 \log. i_0$

Gleichung der Spülkurve: $\log. t = 0.17026 - 1.61 \log. i_0$

Elektrolyt der Versuchsreihe 3 (Fig. 5): im Liter 112.780 g Ferrosulfat, 53.36 g Ferrisulfat.

Gleichung der Schleifkurve: $\log. t = 0.24551 - 1.79 \log. i_0$

Elektrolyt der Versuchsreihe 4 (Fig. 6, Tabelle 2): im Liter 77.36 g Ferrosulfat und 33.36 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve (Spül- und Schleifkurve fallen zusammen):

$$\log. t = 0.26482 - 1.95 \log. i_0$$

Versuchsreihe 5 (Fig. 7, Tabelle 3) wurde in n. Schwefelsäure ausgeführt, deren Titer 0.9424 betrug.

Gleichung der Kurve (Spül- und Schleifkurve fallen zusammen):

$$\log. t = 0.26482 - 2.19 \log. i_0$$

Fig. 8. zeigt die sämtlichen Schleifkurven von links nach rechts in obiger Reihenfolge.

Auf die starken Schwankungen der Fe^{+++} wurde aus dem schon oben angeführten Grund kein Wert gelegt, da ja an der

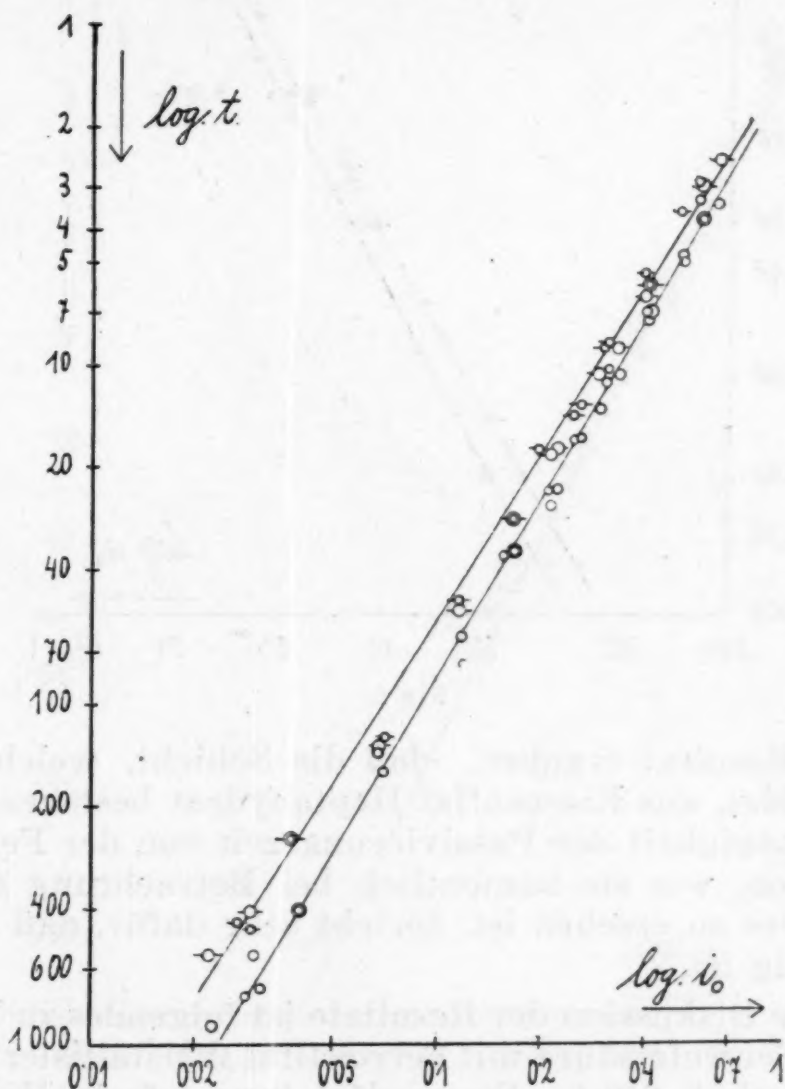


Fig. 4

Elektrode sofort nach Einsetzen Reduktion eintritt, so daß die Konzentration der Elektrodenschicht an Fe^{+++} gleich ist $\text{Fe}^{+++} +$ der analytisch gefundenen Konzentration der $\text{Fe}^{+++} \times 3/2$.

Bei Versuchsreihe 1 (Fig. 3) stellte sich also die Konzentration an der Elektrode auf 314.1 g Ferrosulfat im Liter. Die Sättigungskonzentration für Ferrosulfat in reinem Wasser ist nach Landolt-Börnstein 21% bei 20.1° C, was bei einem spezifischen Gewicht von 1.191, 0.250 g pro cm^3 entspricht.

Die Theorie der Bedeckungskurve in der Arbeit von W. J. Müller und Konopicky (Nr. 6) hat das über-

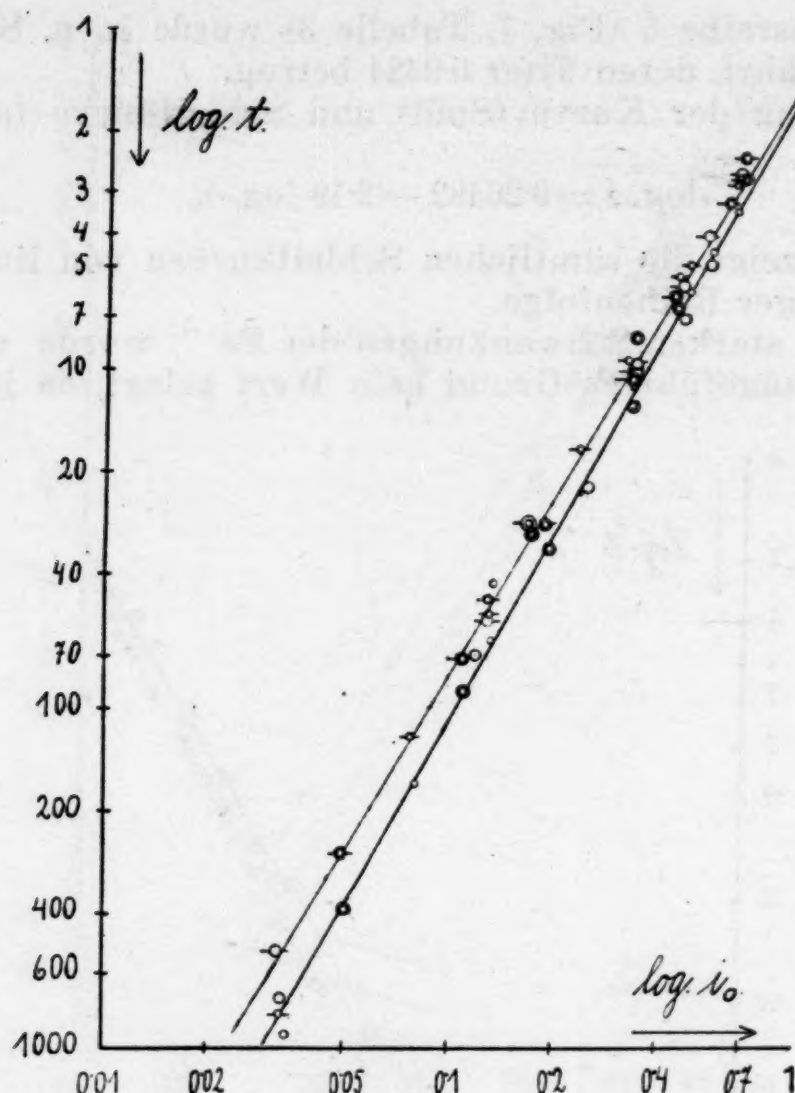


Fig 5.

raschende Resultat ergeben, daß die Schicht, welche die Bedeckung bildet, aus Eisensulfat-Heptahydrat bestehen muß. Die große Abhängigkeit der Passivierungszeit von der Ferrosulfatkonzentration, wie sie namentlich bei Betrachtung der Fig. 8 ohne weiteres zu ersehen ist, spricht sehr dafür, daß dieses Resultat richtig ist.

Für die Diskussion der Resultate ist folgendes zu bemerken: 1 Liter 1 n. Schwefelsäure mit Ferrosulfat (kristallisiert) bei 20°C gesättigt, enthält 240.4 g Ferrosulfat (wasserfrei). Hieraus geht hervor, daß im Moment des Einsetzens der Elektrode bei Versuchsreihe 1 an ihrer Oberfläche sofort eine übersättigte Lösung entsteht. Dies erklärt zweifellos die Tatsache, daß die Werte für die gespülte Elektrode kürzer sind, als für die geschliffene Elektrode. Bei der geschliffenen Elektrode sind offenbar bei Beginn des Versuches noch keine oder sehr wenig Keime vorhanden. Selbstverständlich wird sich, nachdem die Ausscheidung des Ferrosulfats eingesetzt hat, die schon vorhandene Übersättigung mitaufheben. Deshalb sind die mit der konzentriertesten Lösung erhaltenen Zeiten die kürzesten. Beim Spülen mit Sauerstoff werden offenbar nicht alle Keime entfernt, auch kann die Aufrauung der Oberfläche durch den ersten Versuch die Kristalli-

sation fördern und endlich ist es nicht ausgeschlossen, daß noch ein, wenn auch kleiner Teil der Oberfläche bedeckt zurückbleibt. Infolgedessen tritt natürlich die Ausscheidung beim neuen Versuch (Spülversuch) momentan ein und die Folgen aller drei Ursachen muß sein, daß bei gleicher Stromdichte eine kürzere Zeit erhalten wird. Wird die Lösung verdünnt, tritt diese Wirkung zurück. Man sieht, daß auf Fig. 3, 4 und 5 die „Spülkurve“ der „Schleifkurve“ sich immer mehr nähert und daß die beiden auf Fig. 6 praktisch vollkommen zusammenfallen. Die Werte für

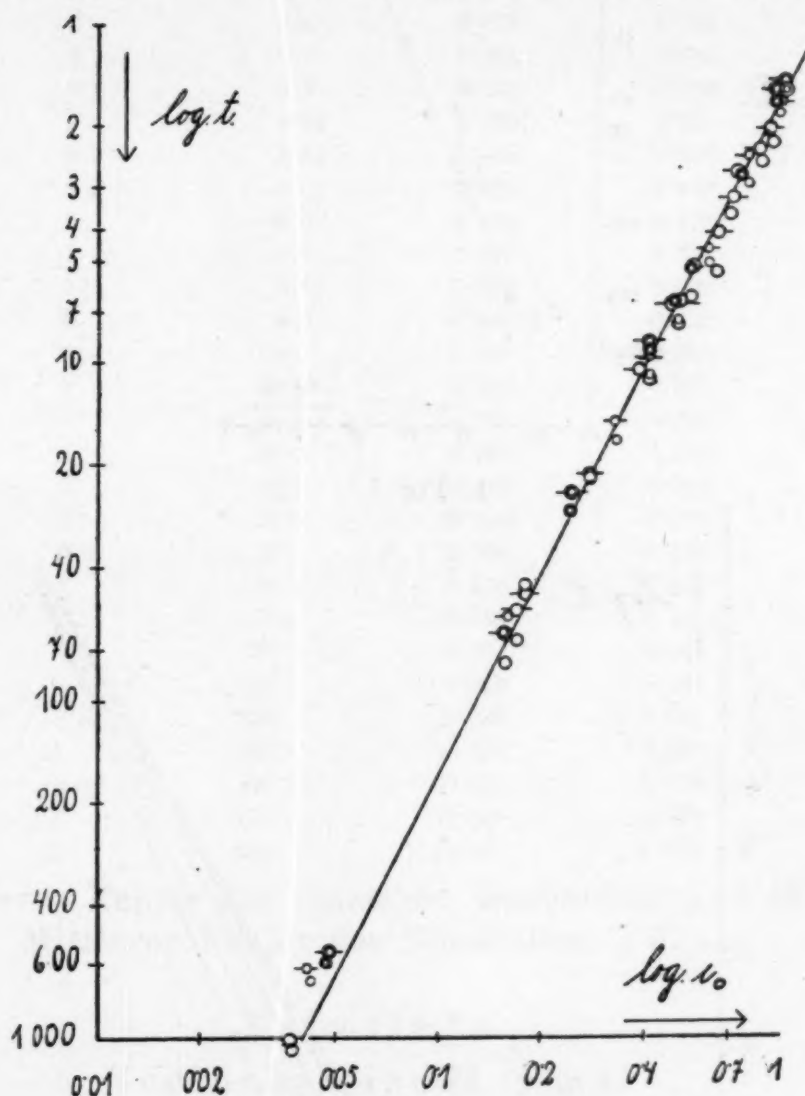


Fig. 6.

jede einheitliche Behandlungsart liegen mit geringen Schwankungen auf einer logarithmischen Geraden. Um die Fehler zu beurteilen, geben wir in einigen Tabellen den Vergleich der aus der durchgelegten logarithmischen Geraden berechneten Werte und der gefundenen Werte.

Die Berechnung wurde für vier Kurven durchgeführt, indem man neben den beobachteten Wert der Stromdichte den nach der Formel $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-m}$ berechneten setzte. In Spalte 6 der Tabellen 1—4 sind die Abweichungen der gefundenen Stromdichten von den berechneten in Prozenten der letzteren dem Vorzeichen nach angegeben.

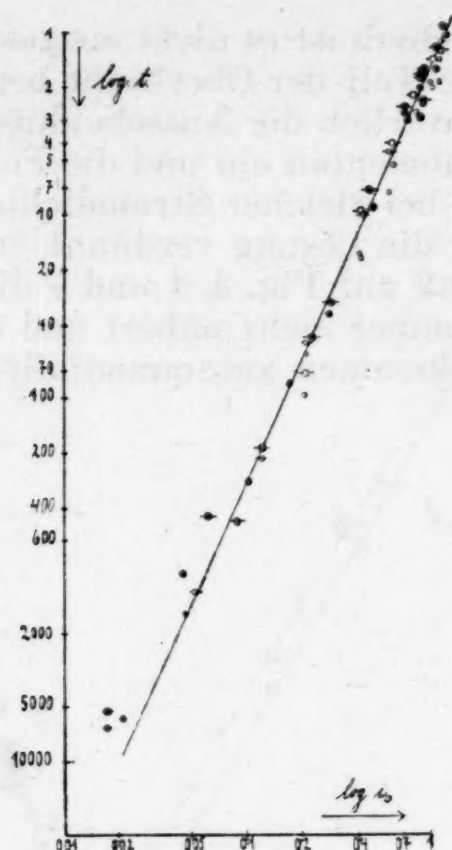


Fig. 7

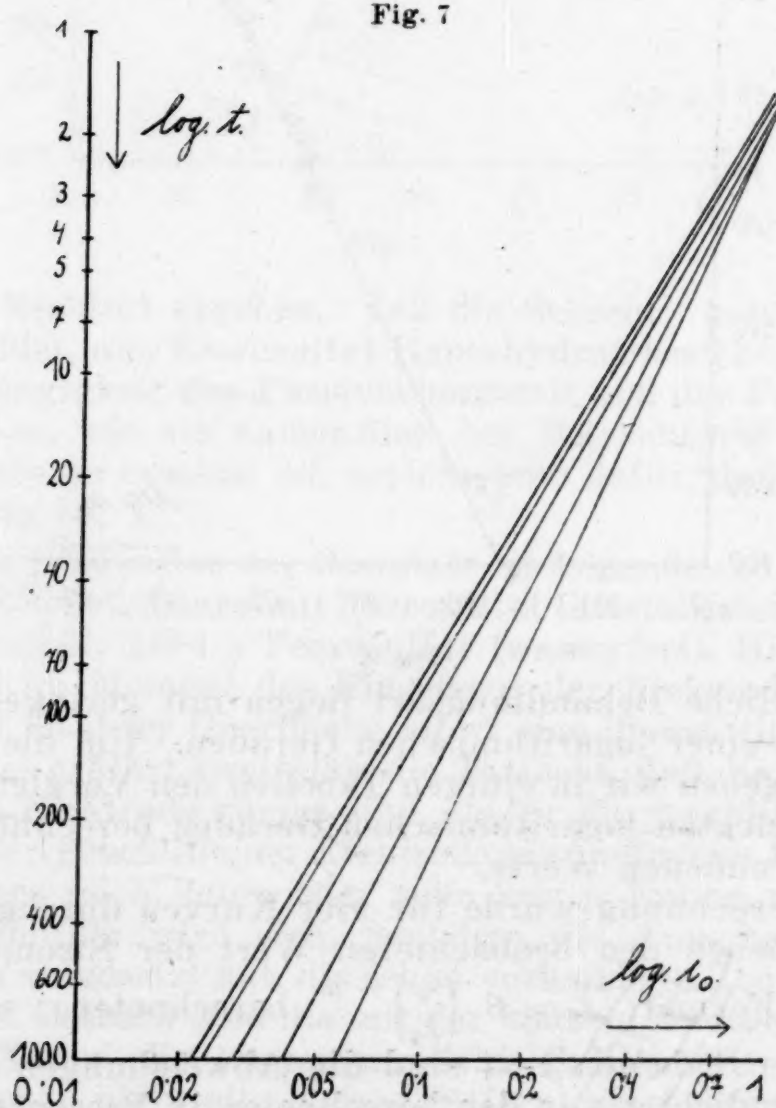


Fig. 8

Tabelle 1.
Versuchsreihe II (Fig. 4).
Spülkurve.

Herstellung des Elektrolyten: $\frac{1}{4}$ n. Schwefelsäure wurde mit krist. Ferrosulfat gesättigt mit H_2O_2 teilweise oxydiert und entsprechend verdünnt. Zusammensetzung: 1 l enthielt 145.4 g Ferrosulfat und 52.18 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve: $+\log. t = -1.61 \log. i_0 + 0.17026$.

Volt	F_0 (cm ²)	Zeit	i_0 gef. (Amp.)	i_0 ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
12	2	2.6	0.678	0.705	- 3.82
12	1	3.0	0.588	0.645	- 8.83
8	0.5	3.1	0.604	0.632	- 4.43
10	1	3.65	0.523	0.571	- 8.4
8	1	5.55	0.408	0.440	- 7.27
6	0.5	6	0.423	0.419	+ 0.95
8	2	6.5	0.410	0.398	+ 3.01
7	1	8.8	0.321	0.331	- 3.02
6	1	9.1	0.312	0.324	- 3.7
6	2	9.2	0.344	0.322	+ 6.83
6	2	11.2	0.307	0.285	+ 7.71
5	1	13.4	0.263	0.255	+ 3.13
5	1	14.4	0.251	0.243	+ 3.28
4	1	18.2	0.200	0.210	- 4.75
4	2	18.2	0.226	0.210	+ 7.61
4	2	18.6	0.216	0.208	+ 3.84
2	0.5	29	0.169	0.158	+ 6.96
2	1	50.4	0.118	0.112	+ 5.35
2	2	52.5	0.118	0.109	+ 8.25
1	1	123.3	0.072	0.063	+ 11.73
1	2	135	0.069	0.061	+ 13.11
K. g.	0.5	253	0.038	0.041	- 7.31
K. g.	2	410	0.029	0.030	- 3.33
K. g.	1	446	0.027	0.029	- 7.63
K. g.	1	458	0.029	0.028	+ 3.24
K. g.	2	550	0.022	0.025	- 12.0

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 6.98%.

Mittlerer Fehler des Resultates: 1.37%.

Tabelle 1a.
Versuchsreihe II (Fig. 4).
Schleifkurve.

Herstellung des Elektrolyten: $\frac{1}{4}$ n. Schwefelsäure wurde mit krist. Ferrosulfat gesättigt, mit Wasserstoffsperoxyd teilweise oxydiert und entsprechend verdünnt. Zusammensetzung: 1 l enthielt 145.4 g Ferrosulfat und 52.18 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve: $+\log. t = -1.71 \log. i_0 + 0.21748$.

Volt	F_0 (cm ²)	Zeit	i_0 gef. (Amp.)	i_0 ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
12	1	3.4	0.588	0.655	- 10.33
12	2	3.5	0.668	0.644	+ 3.59
8	0.5	3.86	0.604	0.608	- 0.65
10	2	4.95	0.525	0.526	- 0.19
10	1	5.15	0.532	0.514	+ 3.5
6	0.5	7.2	0.427	0.423	+ 0.94
8	1	7.22	0.408	0.422	- 3.31

Volt	F_0 (cm ²)	Zeit	i_0 gef. (Amp.)	i_0 ber. (Amp.)	% Fehler d. T
8	2	7.55	0.417	0.411	+ 1.45
7	1	10.6	0.321	0.337	- 4.74
6	1	11.0	0.344	0.330	+ 4.07
6	2	11.6	0.317	0.320	- 0.93
6	2	13.9	0.304	0.288	+ 5.55
5	1	16.8	0.264	0.257	+ 2.65
5	1	17.2	0.252	0.254	- 0.78
4	2	23.6	0.226	0.211	+ 7.1
4	1	24	0.213	0.209	+ 1.91
4	2	26.8	0.216	0.196	+ 9.25
2	0.5	36	0.169	0.165	+ 2.42
3	1	37	0.158	0.162	- 2.34
2	2	64	0.119	0.118	+ 0.84
2	1	67.3	0.120	0.114	+ 5.26
1	2	141	0.070	0.074	- 6.06
1	1	160	0.071	0.069	+ 2.4
K. g.	0.5	409	0.040	0.0398	+ 1
K. g.	2	553	0.030	0.033	- 10.4
K. g.	1	688	0.031	0.029	+ 5.76
K. g.	1	728	0.028	0.0285	- 1.75
K. g.	2	891	0.023	0.026	- 11.41

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 5.13%.

Mittlerer Fehler des Resultates: 0.97%.

Tabelle 2.

Versuchsreihe IV (Fig. 6).

Herstellung des Elektrolyten: $\frac{1}{1}$ n. Schwefelsäure wurde mit krist. Ferrosulfat gesättigt mit H_2O_2 teilweise oxydiert und entsprechend verdünnt. Zusammensetzung: 1 l enthielt 77.36 g Ferrosulfat und 33.36 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve: $\log. t = -1.95 \log. i_0 + 0.26482$.

Volt	F_0 (cm ²)	Zeit	i_0 gef. (Amp.)	i_0 ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
12	0.5	1.56	1.066	1.088	- 2.02
10	0.5	1.59	1.006	1.078	- 6.6
12	0.5	1.62	1.066	1.069	+ 0.0
12	1	1.74	1.020	1.029	- 0.70
10	0.5	1.75	1.006	1.026	- 1.96
12	1	1.86	1.030	0.994	+ 3.70
12	2	2.11	0.962	0.932	+ 3.2
12	2	2.26	0.982	0.900	+ 9.1
12	2	2.4	0.894	0.873	+ 2.4
8	1	2.5	0.824	0.855	- 3.6
12	2	2.61	0.908	0.836	+ 8.61
8	0.5	2.76	0.765	0.812	- 5.7
8	0.5	2.85	0.785	0.799	- 1.7
8	1	3.0	0.824	0.778	+ 5.91
10	2	3.35	0.737	0.736	+ 0.0
10	2	3.71	0.737	0.698	+ 5.6
12	2	4.2	0.668	0.655	+ 1.9
10	1	4.7	0.628	0.618	+ 1.61
10	1	5.2	0.633	0.587	+ 7.83
6	0.5	5.3	0.567	0.581	- 2.4
6	0.5	5.4	0.563	0.576	- 2.42
12	2	5.5	0.663	0.573	+ 13.5
8	2	6.4	0.525	0.528	- 0.5
8	2	6.49	0.570	0.524	+ 8.77

ehler d. T.	Volt	F_0 (cm ²)	Zeit	i_0 gef. (Amp.)	i_0 ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
1.45	6	1	6.57	0.510	0.521	-2.1
4.74	6	0.5	6.7	0.497	0.515	-3.45
4.07	6	0.5	6.8	0.493	0.512	-3.71
0.93	6	1	7.56	0.510	0.485	+5.13
5.55	8	2	7.8	0.517	0.477	+8.43
2.65	4	0.5	8.9	0.423	0.446	-5.15
0.78	4	0.5	9.4	0.426	0.433	-2.3
7.1	6	1	9.8	0.417	0.424	-1.6
1.91	6	2	10.8	0.393	0.404	-2.7
9.25	6	1	11.2	0.422	0.396	+6.56
2.42	6	2	11.7	0.415	0.387	+7.23
2.34	4	1	15.2	0.335	0.339	-1.1
0.84	4		17.4	0.335	0.316	+6.06
5.26	4	2	20.2	0.280	0.293	-5.7
6.06	4	2	22.5	0.282	0.277	+1.78
2.4	2	0.5	24.7	0.247	0.264	-6.44
1	2	0.5	25.6	0.247	0.259	-4.63
0.4	2	2	46	0.182	0.192	-5.7
5.76	2	2	49	0.182	0.186	-2.1
1.75	2	2	55	0.167	0.175	-4.5
1.41	2	1	57	0.159	0.172	-12.8
	2	1	63	0.154	0.163	-5.52
	2	2	64	0.157	0.162	-3.0
	2	2	67	0.172	0.158	+8.86
	2	2	78.5	0.157	0.146	+7.6
K. g.		0.5	533	0.048	0.053	-10.16
K. g.		0.5	602	0.047	0.051	-7.79
K. g.		1	622	0.041	0.051	-18.4
K. g.		1	666	0.042	0.049	-14.2
K. g.		2	1037	0.036	0.039	-6.4
K. g.		2	1093	0.037	0.038	-1.3

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 6.36%.

Mittlerer Fehler des Resultates: 0.86%.

Tabelle 3.

Versuchsreihe V (Fig. 7).

Elektrolyt: $\frac{1}{4}$ n. Schwefelsäure. Titer: 0.94240.

Gleichung der Kurve: $+\log. t = -2.19 \log. i_0 + 0.26482$.

Volt	F_0 (cm ²)	Zeit	i_0 gef. (Amp.)	i_0 ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
8	0.5	1.03	1.207	1.303	-7.27
8	0.5	1.1	1.258	1.265	-0.57
10	1	1.22	1.177	1.206	-2.42
8	0.5	1.27	1.127	1.185	-4.87
8	1	1.34	1.039	1.156	-10.88
12	2	1.35	1.178	1.152	+2.34
10	2	1.5	1.068	1.098	-2.72
10	1	1.57	1.158	1.075	+7.65
6	0.5	1.7	0.926	1.036	-10.62
8	0.5	1.7	1.107	1.037	+6.77
6	0.5	1.8	0.926	1.010	-8.37
8	0.5	1.85	0.905	0.998	-9.23
8	0.5	1.9	0.905	0.986	-8.11
12	2	2.0	1.154	0.963	+9.86
8	1	2.02	1.030	0.958	+7.48
8	0.5	2.15	0.905	0.931	-2.78
10	2	2.16	1.056	0.917	+15.2
8	2	2.35	0.825	0.894	-7.77

Volt	F_0 (cm ²)	Zeit	i_0 gef. (Amp.)	i_0 ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
8	0.5	2.5	0.946	0.869	+ 8.52
8	0.5	2.6	0.946	0.854	+ 10.72
6	0.5	2.7	0.744	0.839	- 11.3
6	0.5	2.83	0.724	0.820	- 11.6
6	0.5	2.9	0.734	0.812	- 9.61
8	2	2.92	0.859	0.810	+ 6.08
8	0.5	3.12	0.905	0.786	+ 15.23
6	0.5	3.2	0.765	0.777	- 1.58
6	2	4.25	0.628	0.682	- 7.88
6	1	4.7	0.598	0.652	- 8.17
6	2	5.6	0.639	0.602	+ 5.79
4	0.5	7.6	0.473	0.523	- 9.63
6	1	7.94	0.608	0.513	+ 18.57
4	0.5	9.56	0.497	0.471	+ 5.45
4	2	10.00	0.420	0.462	- 9.05
4	1	10.5	0.432	0.452	- 4.4
4	1	17.4	0.412	0.358	+ 14.95
4	2	18.2	0.417	0.351	+ 18.83
2	0.5	31.00	0.286	0.275	+ 3.74
2	0.5	35.5	0.280	0.259	+ 8.03
2	0.5	48	0.225	0.225	+ 0.00
2	1	51	0.210	0.219	- 4.28
2	1	59	0.211	0.205	+ 2.7
2	2	75	0.214	0.184	+ 16.05
2	0.5	85	0.171	0.174	- 1.53
2	2	98	0.209	0.163	+ 21.95
1	0.5	189	0.121	0.121	+ 0.00
1	1	189	0.122	0.122	+ 0.82
1	1	222	0.121	0.113	+ 6.44
1	0.5	290	0.101	0.099	+ 1.41
0.5	0.5	448	0.062	0.081	- 24.19
1	2	482	0.087	0.079	+ 10.5
1	2	492	0.088	0.079	+ 13.3
0.5	0.5	932	0.045	0.058	- 23.38
0.5	1	1192	0.051	0.052	- 1.92
0.5	1	1530	0.045	0.046	- 2.80
K. g.	0.5	5370	0.017	0.026	- 34.47
K. g.	0.5	5860	0.020	0.025	- 19.90
K. g.	0.5	6540	0.017	0.024	- 28.45

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 11.76%.

Mittlerer Fehler des Resultates: 1.55%.

Die Abweichungen verteilen sich ziemlich gleichmäßig auf + und -. Der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen ergab sich für die Schleifkurve der Versuchsreihe 2 (Tabelle 1) zu zirka 5%, bei der Spülkurve zu zirka 7%. Der mittlere Fehler der Gesamtkurven war ± 1 bzw. 1.4%. Im halbverdünnten Elektrolyten, Versuchsreihe 4 (Tabelle 2), betrug der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen zirka 6.4%, der mittlere Fehler des Resultates $\pm 0.9\%$. Bei der Versuchsreihe in n. Schwefelsäure (Tabelle 3) war der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen zirka 12%, der mittlere Fehler der Gesamtkurve $\pm 1.6\%$.

Wenn man die vielen Faktoren, welche bei der Bildung der Schicht mitwirken — vor allem Keimbildungsgeschwindigkeit, Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle in Abhängigkeit

wechselnder Konzentration des Elektrolyten an Ferrosulfat —, betrachtet, so ist es klar, daß diese Bedeckungserscheinung als ein statistisches Phänomen zu betrachten ist, d. h. je nach schnellerem oder langsamerem Einsetzen der Keimbildung wird man Schwankungen der beobachteten Zeit bei gleicher Stromstärke zu erwarten haben, wie sie sich ja auch im Versuch zeigen. Dabei ist es interessant, daß die Schwankungen da am geringsten sind, wo die Verhältnisse das gleichmäßigste Verhalten erwarten lassen. Es ist dies bei den Schleifkurven in gesättigter oder schwach übersättigter Lösung der Fall. Die hinzugehörigen Spülkurven zeigen durchwegs etwas kürzere Zeiten aus den schon oben angeführten Gründen. 1. Werden beim Spülen mit Sauerstoff in der konzentrierten Lösung nicht alle Ferrosulfatkeime entfernt; 2. kann sogar noch ein kleiner Teil der Oberfläche bedeckt zurückbleiben. Diese beiden Tatsachen bewirken: 1. wie schon früher erwähnt, eine kürzere Zeit bei gleicher Stromdichte und 2. natürlich etwas größere Schwankungen.

In dem halbverdünnten Elektrolyten, Versuchsreihe 4 (Tabelle 2), fallen die Punkte der Spülkurve mit denen der Schleifkurve schon weitgehend zusammen. Allerdings liegen hier die Punkte an gespülter Elektrode erhalten, die durch **Unterstreichen** in der ersten Spalte der Tabellen gekennzeichnet sind, meistens auf der Minusseite, doch sind die Differenzen zu klein, um besondere Aufzeichnung einer getrennten Kurve zu rechtfertigen.

Daß die Fehler in der reinen Schwefelsäure (Tabelle 3) wesentlich größer sind, hängt natürlich damit zusammen, daß hier vom Anfang der Schichtbildung an sich zunächst die konzentrierte Ferrosulfatlösung auf der Anode bilden muß. Mit anderen Worten, zu der Zeit für die Schichtbildung kommt die Zeit für die Bildung der konzentrierten Lösungsschicht auf der Anode hinzu, infolgedessen müssen sich natürlich die Unregelmäßigkeiten in der Keimbildung doppelt bemerkbar machen. Bei Werten dieser Kurve, welche den außerordentlich langen Zeiten und geringen Stromdichten — bis zu zirka 6000 Sekunden bei einer Stromdichte von 17 Milliampere — entsprechen scheint hier der Fehler einseitig nach der Minusseite verteilt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies bei einem gewissen Abbiegen der Kurve von der Geraden entspricht. Auf alle Fälle kann man aber sagen, daß die geradlinig logarithmische Beziehung zwischen Zeiten von etwa 1500 Sekunden bis herunter zu 1 Sekunde, also einer Variation um das 1500fache und einer Variation der Stromdichte von 0.02 Amp. bis 1.3 Amp., also etwa dem 60fachen, durch die angegebene Gleichung wiedergegeben wird. Auch hier liegen die „gespült“ aufgenommenen Punkte mehr auf der Minusseite, doch gilt hier das gleiche wie bei voriger Versuchsreihe.

II. Prüfung der Deckschicht.

Aus den theoretischen Berechnungen von W. J. Müller und K. Konopicky hat sich, wie oben erwähnt ergeben, daß die sich bildende Deckschicht im Gegensatz zu allem, was man nach den bisherigen theoretischen Anschauungen erwarten sollte, aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, also dem bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Hydrat des Eisensulfats bestehen muß. Um dieses Resultat zu prüfen, haben wir die Schicht, welche sich bei Anwendung einer Stromdichte von 0.125 Amp. in einem an Eisensulfat gesättigten Elektrolyten bildet, in einem Reflektionspolarisations-Mikroskop der Firma Reichert geprüft. Das Resultat ist in den folgenden Figuren 9—14 dargestellt.

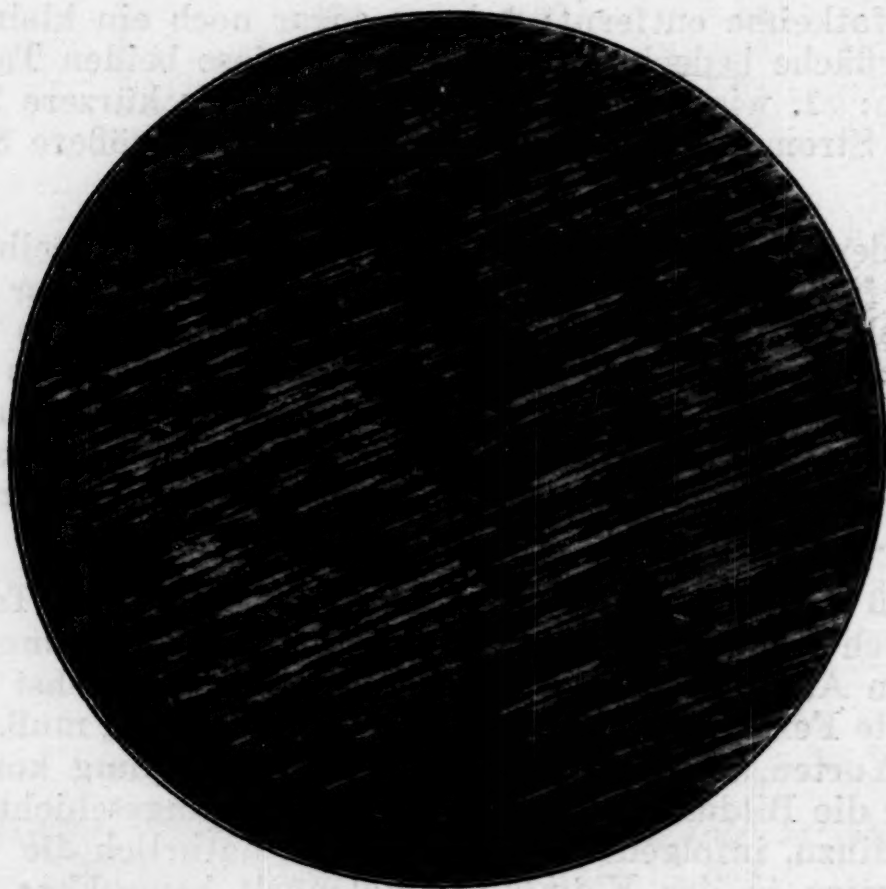


Fig. 9.

Fig. 9 zeigt die für den Versuch vorgeschliffene Elektrode in 33facher Vergrößerung. Man sieht deutlich die durch das Schmirgeln hervorgerufene Strichpolitur. Fig. 10 und 11 zeigen die Aufnahmen derselben Eisenoberfläche in zwei um 45° verschiedenen Stellungen bei gekreuztem Nikol nach eingetretener Bedeckung. Man sieht, daß das Metall vollständig von einer stark doppelbrechenden großkristallinisch ausgebildeten Substanz bedeckt ist (die auf der einen Aufnahme dunkel erscheinende Stelle zeigt in der anderen Stellung Aufhellung und umgekehrt). Daß es sich tatsächlich um gewöhnliches Eisenvitriol, Eisensulfatheptahydrat, handelt, beweist Fig. 12, welche erhalten wurde, nachdem das Blöckchen mit der Bedeckung fünf Minuten

in einem Trockenschrank von 120° gestellt worden war. Das Bild zeigt, daß die stark doppelbrechende Schicht sich in eine an-



Fig. 10



Fig. 11

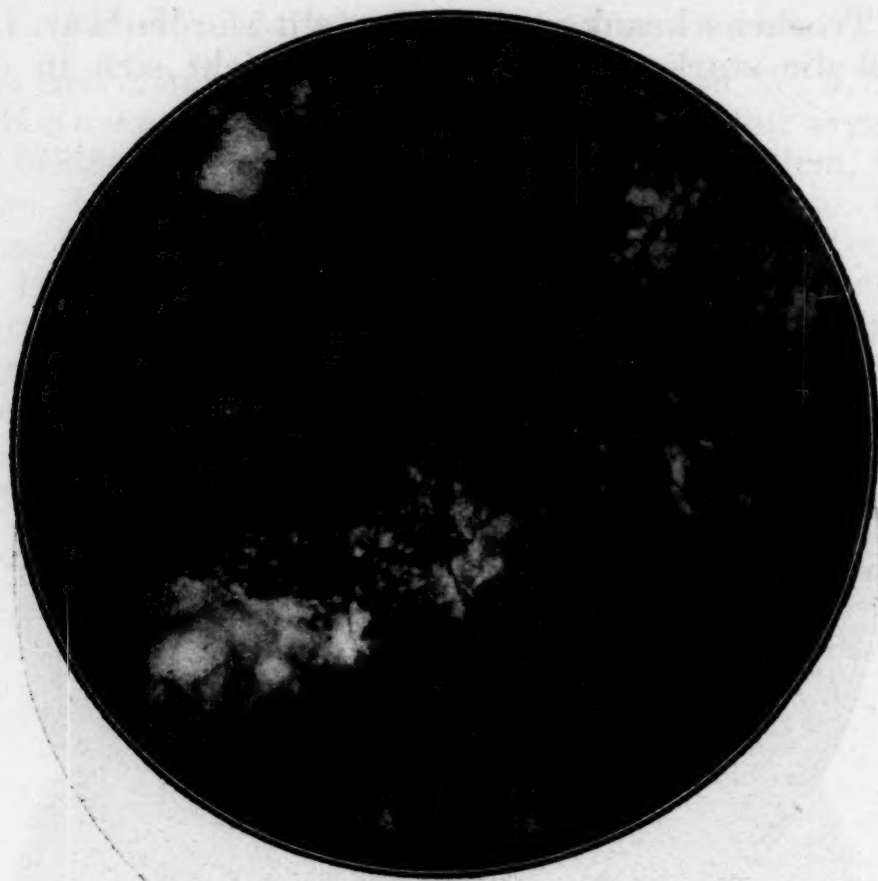


Fig. 12

nähernd diffus gleichmäßig doppelbrechende Schicht verwandelt hat, welche an einzelnen Stellen von Rissen durchzogen war. Diese Umwandlung erklärt sich durch die natürlich eintretende

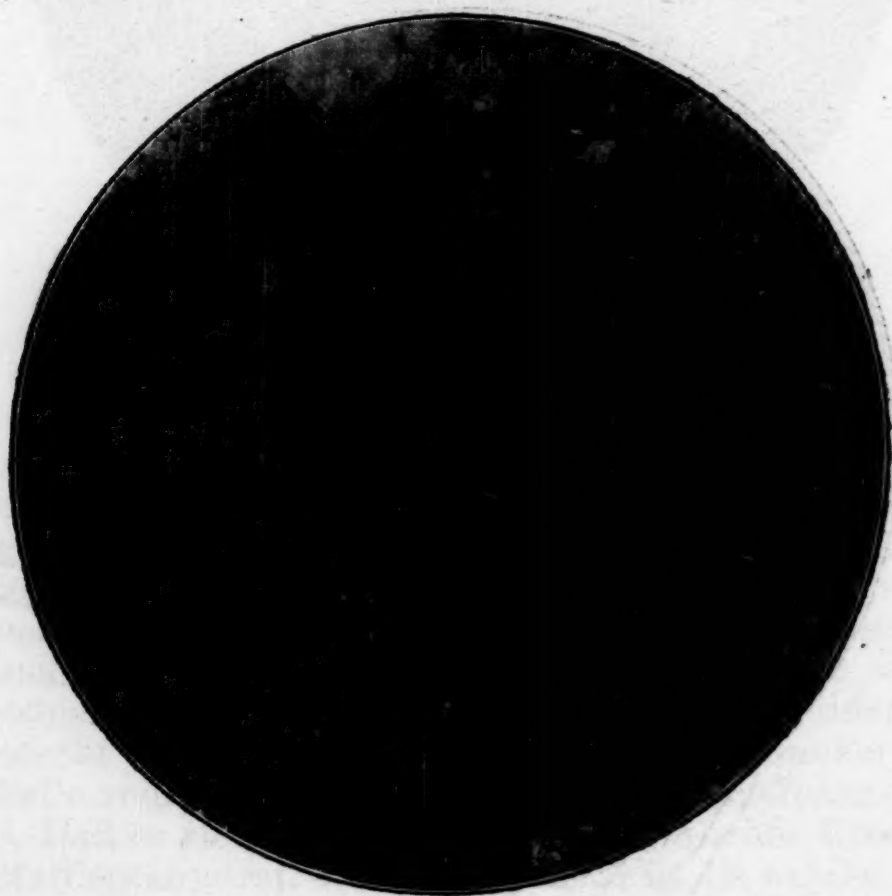


Fig. 13

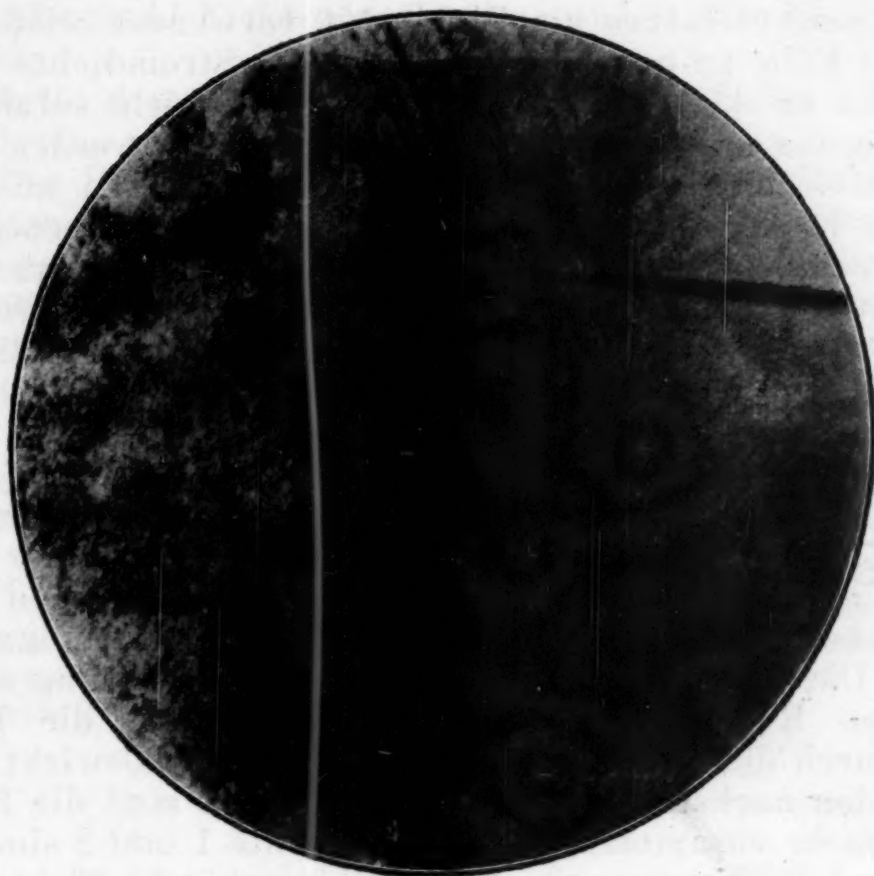


Fig. 14

Entwässerung des Eisensulfats bei der hohen Temperatur. Fig. 13 zeigt die Struktur des Eisens, nachdem die Schicht mit Wasser abgewaschen wurde. Man sieht außer der Struktur des Elektrolyteisens noch die Schleifkratzer, die vom Schleifen zurückgeblieben sind. Fig. 14 zeigt eine analoge Struktur, nur wurde hier die Ferrosulfatschicht durch anodisch entwickelten Sauerstoff (Spülen) weggespült. Die Bilder lassen keinen Zweifel daran übrig, daß die Bedeckung tatsächlich durch Eisensulfatheptahydrat erfolgt, wie das aus der Theorie der Bedeckungskurven l. c. abgeleitet wurde.

III. Das Verhalten ungeschützter und rotierender Eisenelektroden bei der Passivierung.

Nach den vorstehenden Ausführungen läßt sich leicht voraussehen, was die Wirkung sein muß, wenn mit einer nicht geschützten Elektrode gearbeitet wird, oder wenn gar gerührt wird. Der Effekt muß in beiden Fällen derselbe, nur quantitativ verschieden sein. An der nicht geschützten Elektrode wird ein Teil des in Lösung gehenden Eisens durch Konvektion entfernt werden, weil die durch in Lösung gehen entstehende Ferrosulfatlösung ein anderes spezifisches Gewicht als die umgebende Lösung hat. Ist sie schwerer, wird sie herabsinken, ist sie leichter, wird sie aufsteigen. Rührung wird diesen Effekt nur noch vergrößern. Benutzt man eine gesättigte Ferrosulfatlösung als Elektrolyten, so muß die Wirkung eine kleinere sein, als wenn

reine n. Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet wird. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Ist die Stromdichte so groß, daß in der an der Elektrode anliegenden Schicht sofort starke Übersättigung und somit Keimbildung eintritt, werden sich die zur Passivierung notwendigen Zeiten von denen an der geschützten Elektrode beobachteten nur wenig unterscheiden. Ist die eintretende Übersättigung nur klein oder nicht vorhanden, so werden die Zeiten schon bei der frei hängenden Elektrode stark in die Höhe gehen, während im Falle der Rührung die Zeiten sehr groß werden, eventuell auch eine Passivierung überhaupt nicht mehr eintritt.

Die zu diesen Überlegungen angestellten Versuche ergaben eine vollständige Bestätigung der Erwartungen. Es wurden dieselben Elektrolyteisen-Elektroden wie bei den vorher geschilderten Versuchen benutzt, nur wurden die Elektroden mit der Stirnfläche frei nach unten in die Flüssigkeit hängend verwendet. Die Elektrode war auf der Rührvorrichtung eines der bekannten Rühr-Elektrolysenstative befestigt, die Rührung wurde durch die Rotation der Elektrode selbst bewirkt.

In den nachstehenden Tabellen 4 und 5 sind die Resultate der Versuche zusammengestellt. In Spalte 1 und 2 sind Stromdichte und Passivierungszeit für die geschützte Elektrode eingetragen. Spalte 3 und 4 enthalten die entsprechenden Zahlen

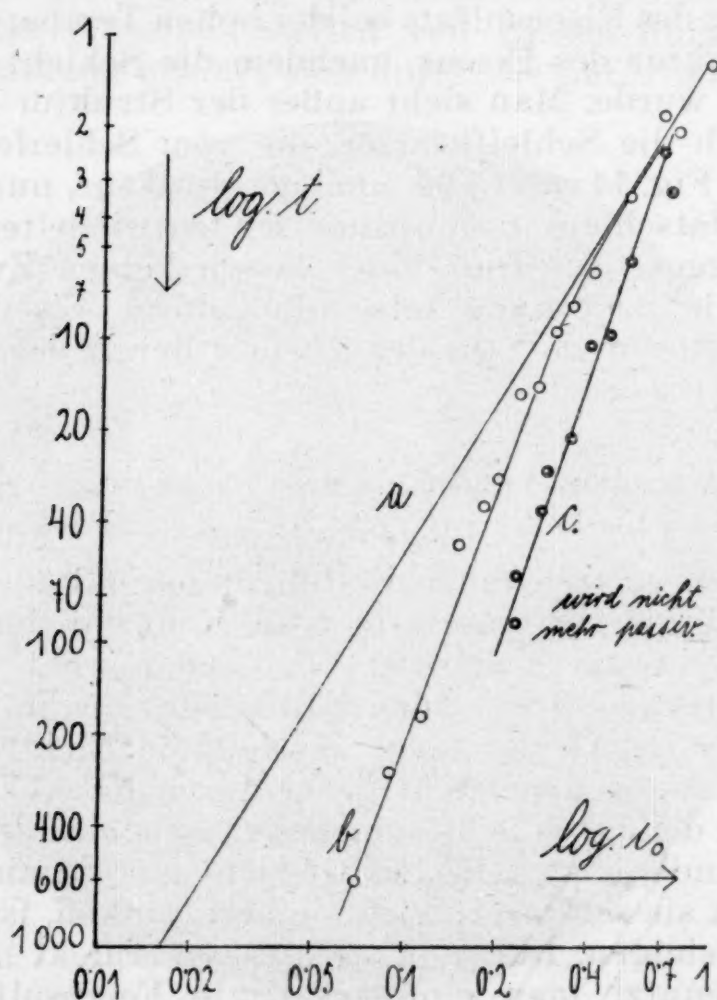


Fig. 15

für die hängende Elektrode, Spalte 5 und 6 für die rotierende Elektrode.

Tabelle 4 und Fig. 15 beziehen sich auf den gesättigten Elektrolyten, welcher zu den Versuchen der Fig. 3 verwendet wurde. Das Resultat bestätigt die Erwartungen vollständig. Im gesättigten Elektrolyten ist die Zeitdifferenz zwischen hängender und geschützter Elektrode bis zu einer Stromdichte von 0.31 Amp. ganz unwesentlich. An der rotierenden Elektrode sind die Zeiten bei hohen Stromdichten ebenfalls nur unwesentlich höher,

Tabelle 4 (Fig. 15).

Elektrolyt derselbe, der zu Versuchsreihe I (Fig. 3) verwendet wurde. Elektrodenoberfläche 1 cm^2 .

Geschützte Elektrode		Hängende Elektrode		Hängende Elektrode rotierend	
Kurve a		Kurve b		Kurve c	
Spülwerte aus Versuchsreihe I					
i_0 (Amp.)	Zeit	i_0 (Amp.)	Zeit	i_0 (Amp.)	Zeit
1.000	1.22	1.000	1.3	0.740	3.4
0.790	1.78	0.790	2.18	0.700	2.55
0.700	2.15	0.700	1.93	0.540	5.7
0.540	3.3	0.540	3.5	0.460	10.0
0.410	5.2	0.410	6.2	0.400	10.8
0.350	6.6	0.350	8.02	0.350	21.7
0.310	8.2	0.310	9.9	0.290	28
0.275	10	0.275	14.8	0.280	38.1
0.240	12.4	0.240	15.85	0.230	62
0.235	12.8	0.235	15.46	0.230	87.6
0.200	16.5	0.200	29.5	0.1800	wird nicht mehr passiv
0.180	19.6	0.180	35.8		
0.150	26.5	0.150	48		
0.115	41.5	0.115	175		
0.090	62	0.090	270		
0.070	92	0.070	608		
0.042	210	0.042	wird nicht mehr passiv		
0.031	340				

bei 0.54 Amp. schon beinahe doppelt so groß, bei 0.23 Amp. schon sechsmal so groß, bei 0.18 Amp. wo an der frei hängenden Elektrode die Zeit schon ungefähr auf das Doppelte gestiegen ist, war die rotierende Elektrode nach 5 Minuten noch nicht passiv.

Noch größer sind, wie zu erwarten war, die Unterschiede in n. Schwefelsäure, siehe Tabelle 5 (Fig. 16). Hier unterscheiden sich die Zeiten an der hängenden Elektrode bis zu einer Stromdichte von ungefähr 0.61 Amp. zwar nur unwesentlich von den Zeiten an der geschützten Elektrode. Bei 0.48 Amp. tritt eine Erhöhung auf den ungefähr dreifachen Wert ein und bei einer Stromdichte von 0.36 Amp. wird die Elektrode nicht mehr passiv, wohl aber waren Pulsationen bemerkbar. An der rotierenden Elektrode war die Zeit schon bei einer Stromdichte von 0.71 auf mehr als das 25fache gestiegen und bei 0.61 Amp. trat nach

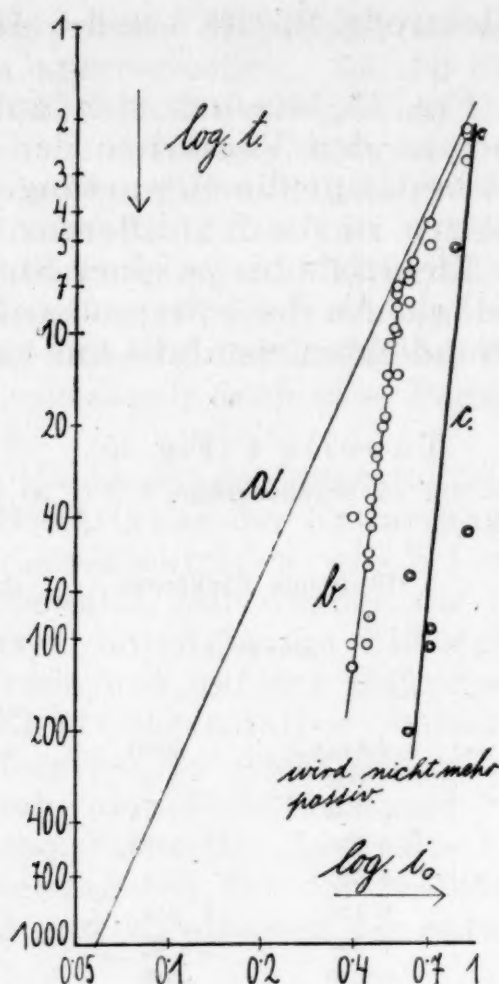


Fig. 16

fünf Minuten noch keine Passivierung ein. Wie die Tabelle 5 zeigt, hatte man hier mit besonders großen Schwankungen zu rechnen.

Die Versuche beweisen, daß zur Aufklärung der komplizierten, bei der Passivierung vorliegenden Verhältnisse die Einführung der geschützten Elektrode und der Zeitbeobachtung unumgänglich notwendig war, daß es sich hierbei also nicht, wie manchmal in der Literatur erwähnt, um eine „willkürliche Wahl“ der Versuchsbedingungen derart handelt, daß Übersättigungserscheinungen in der Elektrodenschicht eintreten, also die Diffusion erschwert wird.

Tabelle 5 (Fig. 16).

Elektrolyt 1 n. Schwefelsäure. Titer: 0.9424. Elektrodenoberfläche 1 cm².

Geschützte Elektrode		Hängende Elektrode		Hängende Elektrode rotierend	
Kurve a		Kurve b		Kurve c	
Werte aus Versuchsreihe 5					
Fig. 7					
i_0 (Amp.)	Zeit	i_0 (Amp.)	Zeit	i_0 (Amp.)	Zeit
0.920	2.1	0.920	2.3	1.050	2.3
			2.2		
			2.8		

Geschützte Elektrode		Hängende Elektrode		Hängende Elektrode rotierend	
Kurve a		Kurve b		Kurve c	
Werte aus Versuchsreihe 5 Fig. 7					
i_0 (Amp.)	Zeit	i_0 (Amp.)	Zeit	i_0 (Amp.)	Zeit
0·710	3·6	0·710	5·3	0·940	45·5
			4·5		
0·630	5·0	0·630	6·0	0·850	5·4
0·610	5·3	0·610	8·1	0·710	107·0
			6·9		95
			6·9		
			6·4		
			8·3		
0·560	6·4	0·560	10·2	0·610 schnell rot. 63 langsam rot. 20 bei geringeren Strom- dichten wird das Eisen nicht mehr passiv	
			8·4		
			14·0		
			7·2		
			7·6		
0·550	6·7	0·550	9·9		
0·530	7·3	0·530	11·1		
0·520	7·6	0·520	15·6		
			14·0		
0·510	8·0	0·510	19·2		
0·500	8·3	0·500	20·8		
0·490	8·6	0·490	20·4		
0·480	9·0	0·480	30		
			24		
			24		
			25·8		
0·460	10·0	0·460	35·4		
			44		
			39·4		
0·450	10·4	0·450	40		
			105·2		
			54		
			59·1		
			86·4		
0·400	13·4	0·400	41		
			126		
			105·3		
0·360	16·8	0·360	Auftreten von Pulsationen		
0·350	17·6	0·350	Das Eisen wird nicht mehr passiv		
0·045	1680·0				

IV. Passivierungszeit und Oxydschicht.

In seinen interessanten Arbeiten ¹ hat Herr Evans nachgewiesen, daß sich Elektrolyteisen schon an der Luft mit einer Oxydschicht bedeckt, welche imstande ist, das Eisen gegen die sofortige Umsetzung mit einer $\frac{1}{20}$ -*m*-Kupfernitratlösung zu schützen. Noch besser schützende Schichten erhielt er durch schwaches Anlassen, wobei die Schicht in bekannter Weise durch Interferenzfarben erkennbar war, sowie durch längeres Baden in einer 1-*m*-Kaliumchromatlösung.

¹ Journal of the Chemical Society, Sept. 9, 1927, p. 363—367.

Um die Wirkung derartiger Oxydschichten bei Passivierung in den von uns benutzten Elektrolyten festzustellen, wurde einmal eine geschützte Elektrode aus Elektrolyteisen von 2 cm^2 Oberfläche 23 Stunden lang der Einwirkung einer 1-m-Lösung von Kaliumchromat ausgesetzt, mit destilliertem Wasser abgespült, vorsichtig getrocknet und zur Messung in einem der Versuchsreihe 1 entsprechenden Elektrolyten (an Ferrosulfat gesättigt) verwendet. Hierauf wurde die Elektrode herausgenommen, frisch geschliffen und sofort wieder eingesetzt, wobei die in Tabelle 6 gegebenen Werte erhalten wurden. Eine zweite Elektrode wurde vorsichtig auf Blau angelassen und mit der angelassenen und nachher mit der frisch aufpolierten Elektrode dieselben Versuche angestellt. (Siehe Tabelle 7.)

Tabelle 6.

Eine Elektrolyteisenelektrode (2 cm^2) wurde poliert, für 23 Stunden der Einwirkung einer $\frac{1}{1}$ m. K_2CrO_4 -Lösung ausgesetzt, mit destilliertem Wasser abgespült, getrocknet (mit Filterpapier) und nun zur Messung verwendet.

	i_0 (MA).	Abfallzeit (Sek.)
	380	14·8
Nach 1min. Spülen		
und 1 „ Rasten	370	9·4
„	380	9·4
„	380	9·6
„	380	9·6

Nun wurde die Elektrode poliert:

	390	14·0
Nach 1min. Spülen		
und 1 „ Rasten	390	9·0
„	390	9·0
„	390	9·0

Tabelle 7.

Eine zweite Elektrode wurde angelassen und dann zur Messung verwendet.

	i_0 (MA).	Abfallzeit (Sek.)
	400	12·5
Nach 1 Min. spülen		
und 1 „ rasten	400	8·0
„	400	7·6

Nun wurde die Elektrode poliert.

	390	11·6
Nach 1 Min. spülen		
und 1 „ rasten	390	7·6
„	400	6·8

Aus den Tabellen sieht man ohne weiteres, daß bei ungefähr gleicher Stromdichte die Passivierungszeiten an der oxydierten und frisch polierten Elektrode in den Fehlergrenzen übereinstimmen. Auch die nach einmaligem Spülen erhaltenen

Werte zeigen in den Fehlergrenzen keine Unterschiede. Diese Resultate beweisen ganz eindeutig, daß die Oxydschichten bei anodischer Beladung in saurer Lösung sofort teilweise gelöst, teilweise abgestoßen werden und daß sie gegen anodische Beanspruchung keinerlei passivierende Wirkung besitzen. Hiermit ist einwandfrei nachgewiesen, daß bei unseren Versuchen in stark saurer Lösung die Oxydschicht auf die Erscheinung der anodischen Passivierung nicht den geringsten Einfluß hat.

Dieses Resultat deckt sich mit allen Beobachtungen von Schönbein, welcher konstatiert hat, daß eine Anlaßschicht auf die spontane Passivierung des Eisens in konzentrierter Salpetersäure keinen Einfluß hat, sondern einfach abgestoßen wird. Diese Versuche lassen sich leicht wiederholen. Taucht man eine Stricknadel in Salpetersäure von 1·18 spezifisches Gewicht ein, so geht sie nach einigen Pulsationen in Lösung. Anlassen auf die verschiedensten Interferenzfarben ändert an dem Verhalten nichts, auch die angelassene Nadel geht nach einigen Pulsationen dauernd in Lösung. Beim Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure von 1·36 spezifisches Gewicht bleibt sowohl die blanke wie auch die angelassene Nadel unangegriffen und beide behalten die so erlangte Passivität auch beim Eintauchen in die verdünnte Säure bei. Hieraus geht die Nichtwirksamkeit der Oxydschichten klar hervor. Es stimmt auch mit den Angaben von Förster¹ überein, daß selbst der starke Oxydüberzug des Edison'schen Eisens für den Betrag des Eisenpotentials belanglos ist.

Die außerordentliche Empfindlichkeit der aktiven Elektrode gegen Sauerstoff zeigt folgender Versuch: Man passiviert eine Elektrode und spült die Bedeckung durch starke Sauerstoffentwicklung weg. Solange die Elektrode nach Ausschalten des Stromes passiv ist, was am Potential leicht erkennbar ist, bewirkt ein mit einem Glasrohr darauf geblasener Luftstrom noch keinerlei Rosterscheinung. Im Moment, wo die Elektrode aktiv wird, sieht man sofort zunehmendes Rosten, wobei die so erzeugte Oxydschicht ebensowenig wie die oben erwähnten Oxydschichten auf die Zeitercheinung irgendwelchen Einfluß hat. Dieser Versuch beweist, daß das Verhalten des aktiven Eisens gegen Sauerstoff ein völlig anderes ist als das des passiven Eisens. Da nach allen unseren Versuchen das gespülte passive Eisen mit keiner andersartigen Schicht bedeckt sein kann, liegt hier ein experimentum crucis für die Auffassung vor, daß aktives und passives Eisen verschiedene Zustände des Eisens selbst darstellen.

¹ Förster, Beiträge zur Kenntnis des elektrochem. Verhaltens des Eisens. Halle a. d. Saale 1909, S. 8.

Zusammenfassung.

Aus der Theorie der Bedeckungspolarisation konnte durch Einführung der Hypothese, daß die bei der Bedeckung sich ausbildende Schicht um so dicker wird, je kleiner die angewandte Stromdichte ist, eine Formel für den Zusammenhang zwischen der zur Bedeckung notwendigen Zeit (Passivierungszeit) und der dazu verwendeten Stromdichte abgeleitet werden. Die Formel $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-m}$ ergibt eine Kurve, welche als gerade Linie erscheinen muß, wenn Zeit und Stromdichte logarithmisch aufgetragen werden. Die Auftragung der in früheren Arbeiten von W. J. Müller gegebenen Werte der Passivierungszeit t_p und der mittleren Stromdichte, welche ja von der Anfangsstromdichte nur sehr wenig verschieden ist, ergab für Eisen, Nickel, Zink und Chrom, daß diese Beziehung für alle 4 Metalle jedenfalls sehr angenähert zutrifft. Genaue Versuche mit Eisen in verschiedenen Elektrolyten bei konstanter Temperatur zeigten, daß die Beziehung sowohl in ferro-ferrisulfathaltiger Schwefelsäure wie in n. Schwefelsäure gültig ist. Besondere Versuche zeigten an Hand von photographischen Aufnahmen, daß die Bedeckung in diesen Elektrolyten tatsächlich mit Ferrosulfatheptahydrat erfolgt, wie sich dies aus der Auswertung der Bedeckungskurven nach der Theorie der Bedeckungspolarisation ergeben hat.

Versuche mit frei hängenden und rotierenden Elektroden zeigten, daß hier die theoretisch zu erwartenden Effekte eintreten. Im Elektrolyten, der an Ferrosulfat gesättigt war, trat Passivierung an der frei hängenden Elektrode erst bei wesentlich höherer Stromdichte ein wie an der geschützten Elektrode und die Passivierungszeiten sind gegen die Zeiten an geschützter Elektrode verlängert. Bei sehr hohen Stromdichten waren die Zeitunterschiede geringer. Diese Effekte treten in n. Schwefelsäure noch stärker zu Tage. Die Passivierungszeiten sind an hängender Elektrode schon wesentlich länger als an geschützter Elektrode und die Grenze der passivierenden Stromstärke rückt bei rotierender Elektrode noch wesentlich höher. Der Vorgang selbst ist an geschützter, an frei hängender wie auch an rotierender Elektrode derselbe. Besonders interessant und für die Theorie wichtig war die Feststellung, daß weder eine durch Anlassen noch durch anhaltendes Baden in Kaliumchromatlösung nach Evans erzeugter Oxydüberzug auf die Passivierungsdauer von irgendwelchem Einfluß war. Hiemit ist auch experimentell eine Erklärung der Passivierung in saurer Lösung durch Oxydschichten ausgeschlossen.

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Hochschule, Wien.

Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Harnstoff enthalten

(Mit 4 Textfiguren)

Von

Nikola A. Puschin und Desider König

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Februar 1928)

In dieser Arbeit sind die Resultate der Untersuchung über binäre Systeme angeführt, welche einerseits aus Harnstoff, andererseits aus Trichloressigsäure, Phenol, Resorcin, Hydrochinon, α -Naphthol und Naphthalin zusammengesetzt sind. Alle Zustandsdiagramme sind mittels der thermischen Analyse ausgearbeitet und dabei sind die vollständigen Abkühlungskurven aufgenommen, d. h. es wurde nicht nur die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der geschmolzenen Mischung und die Temperatur ihrer vollständigen Erstarrung bestimmt, sondern auch die Dauer der eutektischen, bzw. der Übergangskristallisation. Viele Mischungen zeigten große Neigung zur Unterkühlung, welche man mit gewöhnlichen Mitteln, wie rechtzeitige Impfung mit dem entsprechenden Kristall u. dgl., bekämpfen mußte.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

t_1 = die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Mischung;

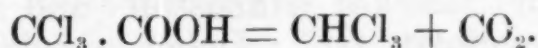
t_2 = die Temperatur der eutektischen oder der vollständigen Kristallisation;

t_3 = die Umwandlungstemperatur;

z = die Dauer der eutektischen oder der vollständigen Kristallisation für 1 g Substanz, in Minuten ausgedrückt.

Das System: Harnstoff-Trichloressigsäure.

Dieses Zustandsdiagramm vollständig auszuarbeiten, ist nicht gelungen. Die Mischungen von der Konzentration 0 — 30% Trichloressigsäure zersetzen sich bei der Schmelzung stürmisch, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Die an Harnstoff weniger reichen Mischungen ließen sich wegen der niedrigeren Schmelztemperatur mittels thermischer Analyse untersuchen. Sie zeigten eine bedeutende Unterkühlung.

Die Resultate der Untersuchung dieses Systems sind in der Tabelle 1 angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 1. Harnstoff-Trichloressigsäure.

Molprozent Trichloressigsäure	0	30	35	37	40	45	50	55	60	63	65
t_1	132	78	—	—	63	74.5	80	78	71	63	56.5
t_2	—	53	59	59	55	—	—	—	—	—	23
Molprozent Trichloressigsäure	78	80	85	90	90	100					
t_1	—	—	39	46	57						
t_2	27	26	23	14							

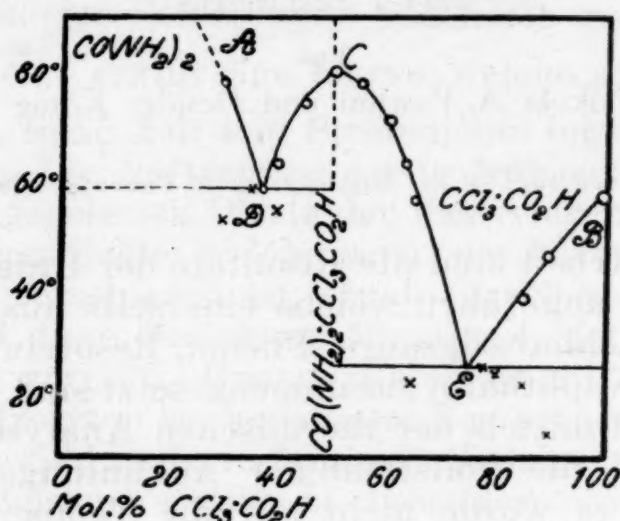
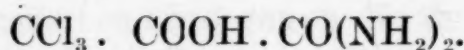


Fig. 1

Das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff-Trichloressigsäure besteht aus drei Ästen AD , BE und DCE und wird durch die Anwesenheit zweier eutektischen Punkte und eines offenen Maximums zwischen ihnen charakterisiert. Letzteres entspricht der Konzentration von 50 Molprozent Trichloressigsäure. Daraus folgt, daß die Komponenten in festem Zustande eine bestimmte Verbindung von äquimolekularer Zusammensetzung bilden:



Sie schmilzt bei der Temperatur von 80° und hat einen ziemlich angenehmen Geruch. Die eutektische Mischung D enthält 37 Molprozent Trichloressigsäure und schmilzt bei 59° , während der eutektischen Mischung E die Koordinaten 75 Molprozent Trichloressigsäure und 27° entsprechen.

Das System: Harnstoff-Phenol.

Dieses System ist mittels der Methode der thermischen Analyse schon im Jahre 1906 von Kremann und Rodinis¹ untersucht worden, die zu dem Schluß kamen, daß beide Komponenten eine Verbindung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ bilden, welche aus einem Molekül Harnstoff und zwei Molekülen Phenol zusammengesetzt ist². Daher spielt in dieser Verbindung der Harnstoff die Rolle einer zweiwertigen Base. Kremann und Rodinis haben nur die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Mischung untersucht,

¹ Monatshefte f. Chemie 27, 138 (1906).

² Vergl. Eckenroth, Jahresber. f. Chemie 1886, 548.

während die Temperatur der eutektischen und Übergangskristallisation, sowie die Kristallisationsdauer, von ihnen nicht untersucht wurden. Die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung haben sie mittels Analyse der Kristalle, welche sich aus der geschmolzenen Mischung der Komponenten ausschieden, untersucht¹. Mit Hilfe derselben Methode hat Kremann² Systeme untersucht, die aus Harnstoff und *o*-, *m*- und *p*-Kresolen zusammengesetzt sind, und ist zu dem Schluß gekommen, daß der Harnstoff mit den *o*-, *m*- und *p*-Kresolen Verbindungen eingeht, welche äquimolekular zusammengesetzt sind, z. B. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$, wo sich der Harnstoff als einwertige Base benimmt, ähnlich wie er sich mit HNO_3 oder mit HCl verbindet.

Wir haben es unternommen, die Behauptung Kremanns, daß sich der Harnstoff gegen Phenol und Kresole verschieden verhält, zu kontrollieren. Wir haben uns ebenfalls der Methode der thermischen Analyse bedient, doch haben wir außer der Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle noch die Temperatur der eutektischen und Übergangskristallisation untersucht, sowie die Kristallisationsdauer bei diesen Temperaturen. Die für das System Harnstoff-Phenol erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 2 angeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Resultate, welche für das System Harnstoff-*o*-Kresol erhalten wurden, werden auf anderer Stelle veröffentlicht werden.

Tabelle 2. Harnstoff-Phenol.

Molprozent Phenol	0	30	40	45	50	55	60	63		
t_1	132	113	104	95	87	78	70	—		
t_2	—	58	58	58	59	59	59	59		
z	—	0.9	1.3	1.7	—	2.5	2.6	3.0		
Molprozent Phenol	65	66.6	71	74	80	85	90	93.5	97	100
t_1	—	59	59	58	54	49	41	—	38	40.8
t_2	59	59	—	—	30	33	33	36	—	—
z	3.2	3.2	—	—	1.5	3.0	3.3	5.7	—	—

Das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff-Phenol besteht aus drei Ästen: *AC*, *CD*, *BD*, und wird durch die Anwesenheit eines eutektischen und eines Übergangspunktes charakterisiert. Dem eutektischen Punkte *D* entsprechen die Koordinaten: 93.5 Molprozent Phenol und 36° und dem Übergangspunkt *C* 66.6 Molprozent Phenol und 59°. Aus diesem Diagramme kann man den bestimmten Schluß ziehen, daß der Harnstoff mit Phenol eine bestimmte chemische Verbindung eingeht. Zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser Verbindung ist die Kristallisationsdauer der Verbindung bei der Temperatur des Übergangspunktes (59°) und bei der eutektischen Temperatur (36°) untersucht. Die Resultate der Bestimmungen sind auf dem Diagramme durch die Dreiecke *abc* und *bde* dargestellt. Wie man aus den Figuren ersieht, fällt das Maximum der Kristallisations-

¹ Monatshefte f. Chemie, 28, 1136 (1907).

² Monatshefte f. Chemie, 28, 1125 (1907).

dauer bei der Übergangstemperatur (59°) auf die Mischung von 66·6 Molprozent, derselben Mischung entspricht das Minimum der Kristallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur (36°). Die Zusammensetzung der Verbindung wird auf diese Weise durch die Konzentration von 66·6 Molprozent Phenol bestimmt. Dadurch wird das Resultat Kremanns bestätigt, nämlich, daß die Verbindung, welche der Harnstoff mit Phenol bildet, der Formel $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ entspricht. Der Harnstoff spielt demnach in der Verbindung die Rolle einer zweiwertigen Base, zum Unterschied von seinen oben erwähnten Verbindungen mit Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, welche dem einwertigen Harnstoff entsprechen.

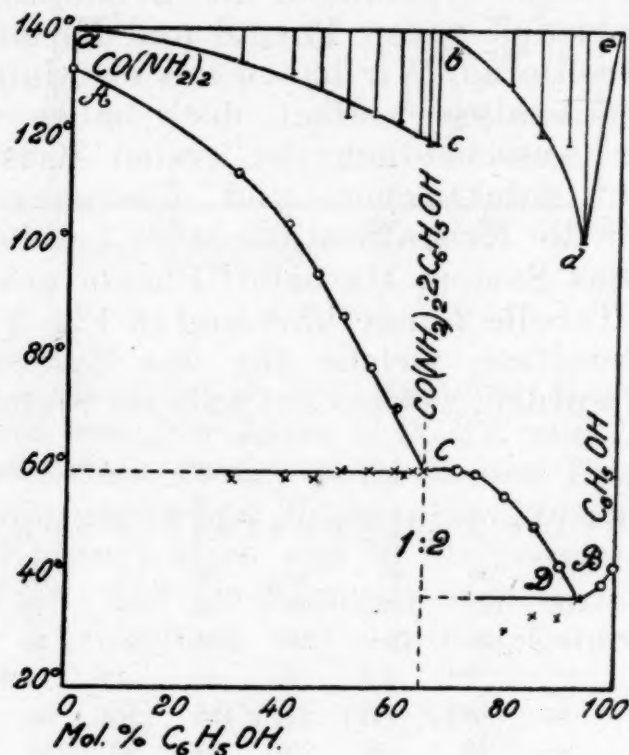


Fig. 2

Das System: Harnstoff-Resorcin.

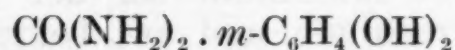
Die Resultate der Untersuchung dieses Systems sind in der Tabelle 3 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 3.

Molprozent Resorcin	0	15	20	25	30	35	40	50	60
t_1	132	116	106	96·5	—	—	98	101	97
t_2	—	72	85	85	90	90	90	—	79
z	—	0·4	0·9	1·3	1·9	1·6	0·9	—	0·6
Molprozent Resorcin	66·6	70	75	80	90	100			
t_1	93	89	—	90	100	111			
t_2	83	83·5	84	80	—	—			
z	1·4	1·7	2·4	1·5	—	—			

Das Zustandsdiagramm dieses Systems besteht aus drei Ästen und wird durch die Anwesenheit zweier eutektischen Punkte und eines offenen Maximums charakterisiert. Letzteres

entspricht einem äquimolekularen Verhältnis der Komponenten, welches auf die Ausscheidung einer Verbindung von der Zusammensetzung:



in fester Phase hinweist, in welcher auf ein Molekül Harnstoff nur ein Molekül Resorcin kommt. Wenn man aber die Zweiwertigkeit des Resorcins in Betracht zieht, muß man zugeben, daß in seiner Verbindung mit Harnstoff letzterer als zweiwertige Base auftritt, und daß demnach die Verbindung nach dem Karbamidphenolattypus zusammengesetzt ist. Karbamidresorcinat schmilzt bei der Temperatur von 101° . Was die beiden eutektischen Punkte betrifft, so entsprechen dem einen die Koordinaten: 30 Molprozent Resorcin und 90° , dem anderen 75 Mol-

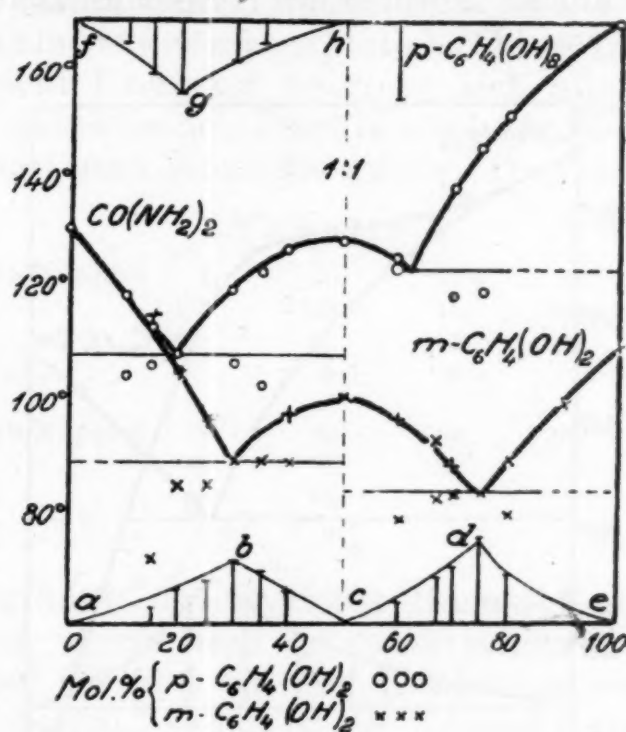


Fig. 3

prozent Resorcin und 84° . Die Lage der beiden eutektischen Punkte und die des Maximums auf dem Diagramme ist durch Messungen der Kristallisationsdauer bei beiden eutektischen Temperaturen kontrolliert (Dreiecke *abc* und *cde*).

Das System: Harnstoff-Hydrochinon.

Die Resultate der Untersuchung dieses Systems sind in der Tabelle 4 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 4.

Molprozent Hydrochinon	0	10	15	20	30	35	40
t_1	132	120	114	—	121	124	128
t_2	—	105	107	110	107	103	—
z	—	0.4	0.9	1.3	0.7	0.4	—
Molprozent Hydrochinon	50	60	70	75	80	100	
t_1	130	127	139	147	153	170	
t_2	—	125	120	121			

Das Zustandsdiagramm dieses Systems ist dem Zustandsdiagramme des vorgehenden Systems sehr ähnlich. Auch hier sieht man ein offenes Maximum bei der Konzentration von 50 Molprozent Hydrochinon und auf beiden Seiten derselben zwei eutektische Punkte. Das Maximum weist auf die Bildung einer äquimolekularen Verbindung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ in festem Zustande hin. Letztere kristallisiert bei 130° und ist ihrer Zusammensetzung nach dem Karbamidresorcinat ähnlich. Das Eutektikum zwischen reinem Harnstoff und der Verbindung entspricht den Koordinaten: 20 Molprozent Hydrochinon und 110° . Seine Lage ist durch die Messung der Kristallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur bestätigt (Dreieck *f g h*). Der eutektische Punkt zwischen dieser Verbindung und reinem Hydrochinon liegt um 63 Molprozent Hydrochinon und entspricht der Temperatur von 125° .

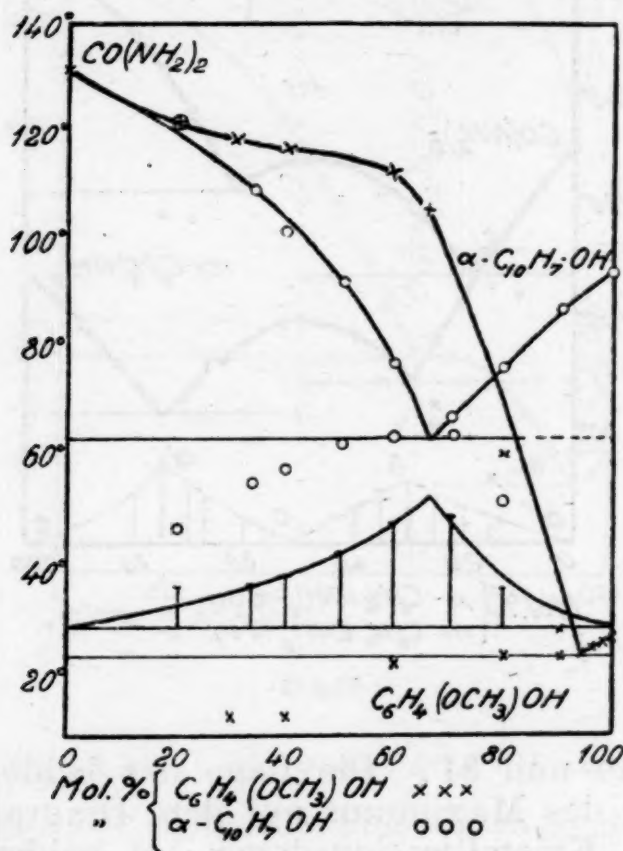


Fig. 4

Die Systeme: Harnstoff- α -Naphthol und Harnstoff-Guajakol.

Während Phenol, alle Kresole und alle zweiwertigen Phenole bestimmte Verbindungen mit Harnstoff bilden, zeigen α -Naphthol und Guajakol so schwache saure Eigenschaften, daß sie nicht imstande sind, mit Harnstoff feste bestimmte Verbindungen auszuscheiden, wie man dies aus den angegebenen Diagrammen ersieht.

Die Resultate der Untersuchungen sind in den Tabellen 5 und 6 angeführt und graphisch in Fig. 4 dargestellt.

Tabelle 5.

Molprozent Guajakol	0	20	30	40	60	65
t_1	132	122	119	117	113	106
t_2	—	—	13	13	23	—
Molprozent Guajakol	80	90	94	96	98	100
t_1	61	29	24.5	26	27	28
t_2	24	24	—	—	—	—

Wie man aus dem Diagramme 4 ersieht, ist die Löslichkeit des Harnstoffes in Guajakol ziemlich gering und überschreitet nicht 3 Gewichtsprocente (6 Molprozent). Das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff-Guajakol wird durch die Anwesenheit eines eutektischen Punktes charakterisiert, welcher bei der Konzentration von 94 Molprozent Guajakol und 24.5° liegt. Der Ast, welcher den eutektischen Punkt mit dem reinen Harnstoffe verbindet, hat eine etwas eigentümliche Form: in dem Gebiete von 0—60 Molprozent Guajakol neigt er sich allmählich und fällt dann bis zum eutektischen Punkte steil ab. Die eutektische Kristallisation kann man längs des ganzen Diagramms gut erkennen.

Tabelle 6.

Molprozent α -Naphtol	0	20	33.3	40	50	60
t_1	132	122	110	102	93	78
t_2	—	47	56	59	63	65
z	—	0.7	0.8	0.9	1.4	1.9
Molprozent α -Naphtol	70	80	90	100		
t_1	68	77	88	95		
t_2	65	53	—	—		
z	2.0	0.7	—	—		

Das Diagramm des Systems Harnstoff- α -Naphtol besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkte schneiden. Dieser liegt bei 65° und bei der Konzentration 67 Molprozent α -Naphtol. In diesem System ist die Kristallisation der Mischungen bei der eutektischen Temperatur bestimmt und in Fig. 4 durch das Dreieck abc dargestellt. Es ist klar, daß auch in diesem System die Komponenten in festem Zustande nur mechanische Mischungen bilden.

Harnstoff-Naphtalin.

Harnstoff-Diphenyl.

Mit Naphtalin, wie auch mit Diphenyl, bildet der Harnstoff zwei flüssige Schichten. Der Harnstoff in flüssigem, wie auch in festem Zustande, ist spezifisch schwerer als Naphtalin und Diphenyl, und deshalb befindet er sich in den geschmolzenen Mischungen dieser Substanzen in der unteren Schichte. Die Löslichkeit des Harnstoffes in Naphtalin und umgekehrt die des Naphtalins in Harnstoff ist sehr gering. Mit gewöhnlichen Thermometern (nicht Beckmann) konnte man eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur reiner Substanzen nicht bemerken. Wenn man in Betracht nimmt, daß die Löslichkeit des

Harnstoffes in Benzol und Diphenyl ebenso gering ist, so kommt man zum Schlusse, daß die chemische Affinität des Harnstoffes zu den aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen sehr gering ist.

Zusammenfassung:

Die Zustandsdiagramme von 7 binären Systemen, die einerseits aus Harnstoff, andererseits aus Trichloressigsäure, Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Guajakol, α -Naphtol, Naphthalin und Diphenyl zusammengesetzt sind, wurden nach der Methode der thermischen Analyse untersucht. Die Versuche zeigten, daß der Harnstoff mit Trichloressigsäure, Resorcin, Hydrochinon und Phenol bestimmte Verbindungen eingeht und dabei zeigten dieselben mit den drei ersten Substanzen eine äquimolekulare Zusammensetzung, während sie mit Phenol nach dem Typus: 1 Mol Harnstoff: 2 Mol Phenol zusammengesetzt ist. Mit Guajakol und α -Naphtol bildet der Harnstoff in kristallinischem Zustande nur mechanische Mischungen, mit Naphthalin und Diphenyl vermischt er sich auch in flüssigem Zustande nicht, sondern bildet zwei Schichten.

Zagreb, Chemisches Institut der Universität.

Über die Konstitution des Anthochlors der gelben Dahlien

Von

Leopold Schmid und Alfred Waschkau

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Während viele Farbstoffgruppen schon eine eingehendere Untersuchung erfahren haben und in ihrer Konstitution bereits geklärt sind, liegen über das Anthochlor der gelben Dahlien wohl schon mehrere Arbeiten sogar älteren Datums vor, die aber der Frage nach der Konstitution dieser Farbstoffgruppe nicht näher gekommen waren.

Die ersten Literaturangaben über den gelben Dahlienfarbstoff finden sich schon im Jahre 1854 bei Fremy et Cloez, Notes sur les matières colorantes des fleurs, Journal de pharmacie et chimie, t. XXV, année 1854, p. 241, die einen in Wasser unlöslichen gelben Farbstoff von dem wasserlöslichen unterscheiden. Letzteren, welchen sie Xanthein nannten, fanden sie bei den gelben Dahlienarten. Hildebrand F., Anatomische Untersuchungen über die Farben der Blüten, Jahrb. f. wiss. Bot. 1863, Bd. 3, p. 64, erwähnt ebenfalls einen gelben Farbstoff aus Dahlien. Prantl K., der in seiner Arbeit (Notiz über einen neuen Blütenfarbstoff, Bot. Ztg. 1871, Jg. 29, p. 425) einen wasserlöslichen gelben Farbstoff im Zellsaft verschiedener Pflanzen beschreibt, schlägt dafür den Namen Anthochlor vor. Er beschreibt in dieser Arbeit auch den Farbenwechsel dieses Farbstoffes je nach der sauren oder alkalischen Reaktion. Über gelbe, im Zellsaft gelöste Farbstoffe berichten ferner Hansen A., Die Farbstoffe der Blüten und Früchte, Verh. d. phys. med. Ges. zu Würzburg, N. F. B. 18, Nr. 7, 1884, und Schimper A. F. W., Untersuchungen über Chlorophyllkörner und die ihnen homologen Gebilde, Jahrb. f. wiss. Bot. 1885, Bd. 16, p. 132, sowie Weiß A., Über einen eigentümlichen gelösten Farbstoff in der Blüte einiger Papaverarten, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884, Bd. 90, p. 108 u. 109. Zwei umfangreichere Arbeiten über das Anthochlor liegen von Courchet M. (Recherches sur les chromoleucites, Ann. des scienc. nat. 7, ser. Botanique 1888, T. 7, p. 361 u. 362) und Dennert E. (Anatomie und Chemie des Blumenblattes, Bot. Zbl. 1889, Bd. 38, S. 430) vor. In einer ausführlichen Arbeit beschreibt Wheldale einen aus Antirrhinum isolierten Farbstoff, welcher als Apigenin erkannt wurde. (Biochemische Zeitschrift 7/87, 441). Auch Willstätter und H. Mallison (Über Variationen

der Blütenfarben, Lieb. Ann. d. Chemie, 1915, Bd. 408, p. 158 ff.) sprechen gelegentlich der Arbeiten über Anthocyane von „den noch nicht chemisch untersuchten, im Zellsaft gelösten gelben Farbstoffen, welche von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden“. Ferner erwähnt Willstätter in seiner Arbeit über Farbstoffe der Papaverarten (Ann. 412/231) einen im Zellsaft gelösten reinen und intensiv gelben Farbstoff von Glucosidnatur, der den Anthocyanen im wesentlichen ähnlich ist. Er trennt in den orangeroten Dahlien das Pelargonin von dem eigentlichen Dahliengelb durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Amylalkohol. Dabei bleibt das Anthocyan in der wässerigen Schicht, während das Dahliengelb in den Amylalkohol übergeht. Die letzte über das Dahliengelb erschienene Arbeit stammt von G. Klein (Studien über das Anthochlor, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch., Bd. 129, H. 7 u. 8, 1920), der in 60 untersuchten Arten von gelben Blüten Anthochlor nachwies. Genanntem Forscher ist auch die mikrochemische Krystallisation gelungen und er untersuchte auch mit mikrochemischen Methoden das Verhalten dieses Farbstoffes.

Angeregt durch diese Untersuchungen, denen zufolge die mikrochemische Krystallisation des Anthochlors gelungen war, gingen wir nun daran, den Farbstoff der gelben Dahlien in größerem Maßstabe zu isolieren, um eine Konstitutionsermittlung durchzuführen. Das Material, welches wir als erstes in Untersuchung nahmen, waren gelbe Dahlienblüten, in Gärtnereien Wiens gesammelt, von denen insgesamt zirka 1900 Blütenstände aufgearbeitet wurden. Ferner waren uns von Herrn Prof. G. Klein die alkoholischen Extrakte von 2000 Blütenständen zugekommen, für deren liebenswürdige Überlassung wir unseren ergebensten Dank aussprechen.

Der Aufarbeitung stellten sich zunächst große Schwierigkeiten entgegen, weil aus dem alkoholisch-wäßrigen Auszug einerseits durch organische Lösungsmittel der Farbstoff nicht gefällt werden konnte, andererseits ist auch nicht die Möglichkeit vorhanden, den Farbstoff als Salz aus der wäßrig-alkoholischen Lösung niederschlagen. Eine weitere Schwierigkeit bedingt der Umstand, daß dem gelben Farbstoff, den wir zunächst untersuchten, ein dunklerer beigemengt ist, der ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt; ein Umstand, der die vollständige Reindarstellung des gelben Farbstoffes ziemlich verlustreich gestaltete. Nach mehreren Vorversuchen schien es uns am zweckmäßigsten, das Blütenmaterial mit verdünntem, zirka 50%igem wäßrigem Alkohol auszulaugen. Unser Verfahren für die Gewinnung des Farbstoffes beruht auf seiner Löslichkeit in 50%igem Alkohol und seiner Schwerlöslichkeit in Wasser. Aus den Extrakten wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, wobei sich der Farbstoff jeweils immer abschied. Das Aufnehmen mit Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser wurde 20mal durchgeführt. Krystalli-

siertes Produkt war nach dieser Behandlung noch nicht zu erhalten. Zur Hydrolyse von noch anhaftenden Begleitstoffen wurde nunmehr eine Behandlung mit 2%iger alkoholischer Salzsäure eingeschaltet. Aus der alkoholisch-salzsäuren Lösung wurde der Farbstoff wieder mit Wasser abgeschieden und einer neuerlichen Umfällung aus Alkohol mit Wasser unterworfen. Im weiteren Verlauf versuchten wir das Produkt durch Behandlung mit Äther in Fraktionen zu zerlegen. In den Extrakten fand sich hauptsächlich der dunkle Farbstoff vor, während in den festen Rückständen der gelbe angereichert vorlag. Krystallisation des Farbstoffes war auch nach dieser Behandlung nicht zu erzielen. Der Versuch, an Stelle des Farbstoffes ein ihm nahestehendes Derivat krystallinisch zu erhalten, führte schließlich zum Ziele. Sehr geeignet hiezu erwies sich das Acetylprodukt, das leicht aus dem amorphen Farbstoff durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid krystallisiert zu erhalten war. Denn nach Verseifung des einmal umkrystallisierten Acetylproduktes konnte der Farbstoff in krystallisiertem Zustand abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 347—348 Grad korr. Das Produkt zeigt eine hellgelbe Farbe, war frei von Methoxyl sowie Oxymethylen und enthält außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff keine anderen Elemente. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas löslich in Wasser, hingegen in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, vollkommen unlöslich. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt der Farbstoff eine schwarzbraune Färbung, in Alkalien löst er sich mit zitronengelber Farbe auf und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in fast farblosen Flocken wieder ausgefällt. Im Hochvakuum läßt sich das Produkt unzersetzt sublimieren, wie aus den Schmelzpunkten vor und nach der Sublimation eindeutig hervorgeht. Während der durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltene Farbstoff kugelförmige Aggregate vorstellt, krystallisiert der sublimierte Farbstoff in Stäbchen, die aber nach neuerlichem Umkrystallisieren aus Alkohol wieder die kugelförmige Gestalt annehmen. Der umkrystallisierte Farbstoff gibt im Durchschnitt Analysenwerte von 64—65% Kohlenstoff, dagegen zeigt er nach Hochvakuumsublimation Werte von durchschnittlich 66.5%. Die Unterschiede im Kohlenstoffgehalt lassen deutlich auf Krystallwasser schließen, wie auch aus der ausgeführten Wasserbestimmung ersichtlich ist. Als bemerkenswerte Beobachtung möge noch erwähnt werden, daß der Farbstoff nicht als Glucosid, sondern zuckerfrei auftritt.

Um die Funktion der Sauerstoffatome erkennen zu können, wurde das sublimierte Produkt einerseits mittels Essigsäureanhydrid acetyliert, anderseits mit Diazomethan und Dimethylsulfat veräthert. Die Acetylierung ließ drei veresterbare Hydroxyle erkennen, während nach der Methylierung nur zwei Meth-

oxyde nachzuweisen waren. Die Analysenwerte sowie die Bestimmung des Molekulargewichtes vom Farbstoff, ferner die Auswertung der Analysen des acetylierten und methylierten Farbstoffs machten es zum mindesten nicht unwahrscheinlich, daß ein den Flavonen ähnlicher Körper vorliege. Nach diesen rein analytischen Untersuchungen entschlossen wir uns, die auf dem Gebiet der Anthocyane von Willstätter so klassisch ausgearbeitete Kalischmelze, die in jüngster Zeit auch Karrer bei den Anthocyanen sehr erfolgreich angewendet hat, auf unseren Farbstoff zu übertragen.

Eine schonende Behandlung mit 25%iger Kalilauge bei zirka 130 Grad im Wasserstoffstrom ergab in sehr guter Ausbeute (zirka 20%) einen schön krystallisierten Körper, dem nach Umkrystallisieren und Sublimieren im Vakuum ein Schmelzpunkt von 107° korr. eigen war. Analyse sowie Molekulargewichtsbestimmung ließen auf einen Körper $C_8H_8O_2$ eindeutig schließen. Seine Eisenchloridreaktion in wäßriger Lösung war schwach violett. Dieser Körper erwies sich einerseits als Phenol, während das zweite Sauerstoffatom als Karbonylsauerstoffatom auftrat. Da die drei Oxyacetophenone in der Literatur bereits beschrieben sind und der Schmelzpunkt unseres Produktes auf das Vorliegen von *p*-Oxyacetophenon schließen ließ, bereiteten wir uns letzteres aus Anilin, Essigsäureanhydrid und Chlorzink über das entsprechende *p*-Amidoacetophenon. Der Mischschmelzpunkt unseres Produktes mit dem synthetisch dargestellten ergab keine Depression. In ganz untergeordnetem Maße fanden wir bei der Kalischmelze einen Körper, der nach Sublimation einen Schmelzpunkt von 217 Grad korr. zeigte. Die Eisenchloridreaktion ergab die für das Phloroglucin charakteristische Violettfärbung, sowie auch der Mischschmelzpunkt unseres Produktes mit Phloroglucin vollständige Übereinstimmung ergab. Eine energischer durchgeführte Kalischmelze bei 250 Grad im Wasserstoffstrom führte ebenfalls in guter Ausbeute zu einem krystallisierten Körper, dessen Analysen auf eine Formel $C_7H_6O_3$ eindeutig hinwiesen. Der Schmelzpunkt dieses Produktes war bei 210 Grad korr. Die weitere Untersuchung dieser krystallisierten Substanz zeigte, daß wir es mit *p*-Oxybenzoesäure zu tun hatten. Den exakten Beweis dafür gab uns der Mischschmelzpunkt von 210 Grad korr. mit einer synthetischen *p*-Oxybenzoesäure.

Im weiteren Verlauf der Arbeit oxydierten wir das Dimethylprodukt mit 3%iger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte. In schlechter Ausbeute ließ sich aus den Oxydationsprodukten eine Säure mit einem Schmelzpunkt von 184 Grad korr. herausarbeiten, die beim Vergleich mit Anissäure auf Grund eines Mischschmelzpunktes sich mit dieser als identisch erwies.

Das Ergebnis der Kalischmelze, sowie das der Analysen bestätigte also unsere Vermutung, daß wir es tatsächlich mit

einem Flavonkörper zu tun hatten. Die Durchsicht der Literatur zeigte nun, daß *p*-Oxyacetophenon sowie *p*-Oxybenzoesäure neben Phloroglucin bei der Kalischmelze eines Flavonkörpers, u.zw. des Apigenins nachgewiesen wurden (Vongerichten, Ann. 318/121). Dieser Befund sowie der Schmelzpunkt unseres Acetylkörpers, ferner der Schmelzpunkt des Farbstoffes sprachen ebenfalls sehr für das Vorliegen von Apigenin. Um nun den endgültigen Beweis dafür zu erbringen, daß das Dahliengelb mit dem Apigenin identisch sei, stellten wir der Reihe nach aus reinem Apigenin, das wir aus der Sammlung nach Prof. Herzig beschaffen konnten, ein Acetylprodukt und den Dimethyläther dar. Das Produkt aus der Herzigschen Sammlung zeigte denselben Schmelzpunkt wie unser Präparat und gab auch im Mischschmelzpunkt keine Depression. Dasselbe können wir auch vom Dimethylprodukt sagen, sowie auch die beiden Acetylkörper beim Mischschmelzpunkt keine Verschiedenheit aufzeigten.

Wir glauben somit, sicher sagen zu können, daß unser Farbstoff, den wir aus den gelben Dahlien isoliert hatten, nach jeder Richtung hin mit Apigenin identisch ist. Nach allem, was wir auf Grund der noch nicht abgeschlossenen Versuche betreffs des dunkleren Farbstoffes in den gelben Dahlien sagen können, reiht sich auch dieser in die Gruppe der Flavone ein. Somit ist auch die Bezeichnung des Dahliengelbs mit dem Namen Anthochlor eine überflüssige, weil es nicht eine eigene Gruppe oder einen besonderen Farbstofftyp vorstellt, sondern sich zwangsläufig in die Gruppe der Flavone einreicht.

Da die Akademie der Wissenschaften in Wien die Arbeit durch ihre Mittel gefördert hat, erlauben wir uns, für diese Unterstützung den ergebensten Dank auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

1. Isolierung des Ausgangsmaterials.

1950 Stück von Stengel und Kelch befreite Dahlienblütenstände wurden auf Filtrierpapier ausgearbeitet und eine Woche liegengelassen, um sie nach Möglichkeit von Wasser zu befreien. Die so vorgetrockneten Blüten wurden in Glasstutzen mit 10 l 50%igem wäßrigem Alkohol übergossen und unter häufigem Umrühren, um durch mechanische Zerreibung der Zellengewebe das Eindringen des Alkohols zu erleichtern, 24 Stunden stehengelassen. Nun wurde der Alkohol, der eine dunkelgelbe Farbe hatte, abgegossen, der den Blüten noch anhaftende hingegen durch Absaugen entfernt. Die Blüten wurden dann noch zweimal auf diese Weise behandelt, wobei der dritte Extrakt nur mehr ganz schwach gefärbt war, die Blüten hingegen fast farblos erschienen. Die Extrakte wurden am Wasserbad im Vakuum eingeeengt, wobei der Farbstoff entsprechend dem Geringwerden des Lösungsmittels in absteigendem Reinheitsgrade ausfiel. Nach Abfiltrieren wurde die Mutterlauge weiter im Vakuum eingeeengt, bis der ganze Alkohol entfernt war; dabei

fielen dunkelbraune, teils ölige Partien aus, die aber noch beträchtliche Mengen Farbstoff enthielten. Die nun nach dem Abfiltrieren verbleibende Mutterlauge wurde mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Nach Abdampfen des Chloroforms wurde der Rückstand mit der früher erhaltenen Partie vereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst und bei Siedehitze mit kochendem Wasser bis zur Trübung versetzt. Diese Operation wurde in einem Destillierkolben ausgeführt, welcher jetzt, mit einer Kapillare versehen, am Wasserbad an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen wurde. Mittels dieser Versuchsanordnung, bei der durch die Flüssigkeit ein kräftiger Luftstrom perlt, wurde der Farbstoff in leicht filtrierbarer körniger Beschaffenheit erhalten. Nachdem der Alkohol entfernt war, wurde erkalten gelassen und abgenutscht. Diese Behandlung wurde 20mal durchgeführt. Zur weiteren Reinigung wurde das vakuumtrockene Produkt in 2%iger alkoholischer Salzsäure gelöst, 100 Stunden kalt und 24 Stunden am Wasserbad bei 80 Grad stehengelassen. Hierauf wurde wieder, wie oben beschrieben, mit Wasser gefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug zirka 60 g. Nun wurde im Soxhlet mit trockenem Äther so lange extrahiert, bis der Äther beim Abdestillieren keinen nennenswerten festen Rückstand hinterließ. Das so ausgeätherte Produkt wurde im Vakuum getrocknet und 4 g dieser Substanz mit 250 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht. Das Essigsäureanhydrid wurde auf etwa 50 cm³ eingengt und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Nach einstündigem Stehen fiel das gebildete Acetylprodukt in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 181—182 Grad korr. aufwiesen. Zur Rückgewinnung des freien Farbstoffes wurden je 0.5 g des obigen Acetylfarbstoffes in 150 cm³ 10%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und am Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler 4 Stunden gekocht. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum bis zur beginnenden Trübung der Lösung abdestilliert und nach Erkalten der abgeschiedene Farbstoff filtriert; umkrystallisiert aus Alkohol, hatte er einen Schmelzpunkt von 347—348 Grad korr. Ein Teil des Farbstoffes wurde nun einer Sublimation im Hochvakuum unterworfen. Bei 190—200 Grad beginnen sich schwach gelb gefärbte Krystalle an den kälteren Stellen des Sublimationsröhrchens abzuscheiden, die denselben Schmelzpunkt aufzeigen wie die nicht sublimierten. Sie nahmen aber nach Umkrystallisieren aus Alkohol wiederum die gelbe Färbung an.

Der Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in kugelförmigen Aggregaten, die sich bei starker Vergrößerung als Nadelbüschel erwiesen. Die Krystalle des sublimierten Farbstoffes hatten die Form von Stäbchen. Das reine Produkt ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Wasser; in den übrigen

organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, vollständig unlöslich, in Alkalien mit zitronengelber Farbe löslich. Aus alkalischer Lösung wird der Farbstoff durch Säuren fast farblos gefällt. Die bei dem nicht sublimierten Farbstoff durchgeführte Krystallwasserbestimmung ergab einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ H₂O auf ein Molekül Farbstoff.

Krystallwasserbestimmung:

0.3150 g Substanz ergaben 0.0099 g H₂O.

Berechnet für C₁₅H₁₀O₅ + $\frac{1}{2}$ H₂O 3.23% H₂O.

Gefunden: 3.14% H₂O.

Analyse des sublimierten Produktes:

4.233 mg Substanz ergaben 10.340 mg CO₂; 1.479 mg H₂O.

Berechnet für C₁₅H₁₀O₅ C = 66.66%; H = 3.70%.

Gefunden: C = 66.64%; H = 3.91%.

Analyse des nicht sublimierten Produktes:

Berechnet für C₁₅H₁₀O₅ + $\frac{1}{2}$ H₂O C = 64.51%; H = 3.94%.

Gefunden: C = 64.66%; H = 4.15%.

2. Darstellung des Acetylfarbstoffes.

Die Acetylierung wurde mit reinem Farbstoff, wie bei der Isolierung des Ausgangsmaterials beschrieben, durchgeführt. Es wurde der gleiche Körper wie oben vom Schmelzpunkt 181 bis 182 Grad korr. erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol in der Wärme, in kaltem Alkohol schwer löslich.

4.030 mg Substanz ergaben 9.353 mg CO₂ und 1.454 mg H₂O.

Berechnet für C₂₁H₁₆O₈ C = 63.63%; H = 4.07%.

Gefunden: C = 63.31%; H = 4.04%.

3. Methylierung des Farbstoffes.

a) Mittels Diazomethan. 1.5 g reiner Farbstoff wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und in die Lösung bei Eiskühlung Diazomethan eingeleitet, wobei lebhaft Stickstoffentwicklung zu beobachten war. Nach zwölfstündigem Stehen wurde nochmals Diazomethan eingeleitet, wobei nur mehr schwache Reaktion eintrat. Nach vollständiger Zuendeführung der Reaktion wurde die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und der Alkohol im Vakuum abgedunstet. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wies nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 170–171 Grad korr. auf.

b) mittels Dimethylsulfat. 1 g Farbstoff wurde in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, bei Siedehitze mit 2.4 g Dimethylsulfat und 1.8 g 40%iger heißer Natronlauge versetzt und am Wasserbad eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das dreifache Volumen Wasser zugesetzt und 12 Stunden stehengelassen. Der abfiltrierte Nieder-

schlag hatte nach Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 170—171° korr.

3.300 mg Substanz ergaben 5.150 mg AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$ $OCH_3 = 20.80\%$.

Gefunden: $OCH_3 = 20.62\%$.

4. Hydrolyse und Abbau.

Säurespaltung: 1 g trockener Farbstoff wurde in 20%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und am Wasserbad unter Rückflußkühlung eine Stunde gekocht. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol im Vakuum entfernt. Der abgeschiedene Farbstoff wurde nach dem Erkalten filtriert. Er erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Das einer Zuckertitration unterworfenen Filtrat ergab einen negativen Befund.

Alkalischer Abbau unter milden Bedingungen: 0.5 g Farbstoff wurden mit 30 cm³ 20%iger wässriger Kalilauge im Wasserstoffstrom zwei Stunden am Drahtnetz gekocht und dann erkalten gelassen. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat im Scheidetrichter behandelt. Nach Abtrennung von der alkalischen Lösung wurde der Äther abgedunstet. Als Rückstand blieb ein in schönen farblosen Blättchen krystallisierendes Produkt, das zur Reinigung im Vakuum sublimiert wurde und dann aus Wasser umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 107—108° korr. aufwies. Mischschmelzpunkt mit *p*-Oxyacetophenon ergab keine Depression. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergaben 2.307 mg Phenol in 18.830 mg Kampfer gelöst eine Depression von 29.5°, was einem Molekulargewicht von $C_8H_8O_2$ entspricht. Zur genaueren Identifizierung des Phenols wurde nach der Arbeit von Weneki und Stöber (B. 30, 1768) das Phenylhydrazon dargestellt, welches einen Schmelzpunkt von 136° korr. zeigte.

Analyse des *p*-Oxyacetophenons:

5.753 mg Substanz ergaben 14.920 mg CO₂; 3.048 mg H₂O.

Berechnet für $C_8H_8O_2$ C = 70.59%; H = 5.88%.

Gefunden: C = 70.75%; H = 5.93%.

Die salzsaure ausgeätherte Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und abermals ausgeäthert. Der Äther wurde stark konzentriert und gegen Wasser ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierte nach Einengen ein Körper in glänzenden Platten, der, im Vakuum sublimiert, einen Schmelzpunkt von 216—217° korr. hatte und mit Phloroglucin keine Depression ergab. Mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung tritt die für das Phloroglucin charakteristische Violett färbung ein.

Aus der Natriumbicarbonatlösung wurden nach Ansäuern und Ausschütteln mit Äther nur braune Schmierer erhalten.

Kalischmelze: 0.5 g gereinigter Farbstoff wurde in eine auf 100° vorgewärmte Lösung von 8 g Ätzkali in 3 cm³ Wasser eingetragen und im Wasserstoffstrom rasch auf 250° erhitzt und

eine halbe Minute bei dieser Temperatur belassen. Bei 220—230° tritt lebhaftes Aufschäumen der Masse ein. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit verdünnter Salzsäure angesäuert und wie oben aufgearbeitet. Hierbei wurde im Natriumbicarbonatauszug eine Säure erhalten, die durch Sublimieren und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 210° korr. und ergab mit *p*-Oxybenzoesäure keine Schmelzpunktsdepression.

Bei dem alkalischen Abbau mit so verschärften Bedingungen wurde keine Ausbeute von *p*-Oxyacetophenon erhalten.

5.250 mg Substanz ergaben 11.700 mg CO₂ 2.196 mg H₂O.

Berechnet für C₇H₆O₃ C = 60.85%; H = 4.36%.

Gefunden: C = 60.80%; H = 4.68%.

5. Oxydation des Dimethylfarbstoffes.

0.25 g Dimethylfarbstoff wurden in Aceton, welches über Kaliumpermanganat destilliert war, gelöst und unter Rühren mit einer 3%igen wäßrigen Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis die rote Farbe des Permanganats bestehen blieb. Nach zwei Stunden wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, schwach alkalisch gemacht und das Aceton abdestilliert. Die verbleibende wäßrige Lösung wurde schwach angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers wurde der Rückstand im Vakuum sublimiert und aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Der erhaltene Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 183—184° korr. und ergab mit Anissäure keine Schmelzpunktdepression.

6. Vergleich mit natürlichem Apigenin.

Apigenin stand uns in Form von Apigeninacetat aus der Herzigschen Sammlung zur Verfügung. Es wurde durch Verseifen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure, wie bei der Isolierung des Farbstoffes angegeben, in den freien Farbstoff übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 347° korr. lag. Der Vergleich mit unserem Produkt, der mittels Mischschmelzpunktes durchgeführt wurde, ergab keinen Unterschied. Wie bei der Darstellung unseres Dimethylproduktes verfahren wir auch mit der Herzigschen Substanz und konnten auch so ein Dimethylprodukt vom Schmelzpunkt 171° isolieren. Auch der Mischschmelzpunkt mit unserem Präparat lag bei 171°. Unser Vergleichspräparat, das wir in Form von Acetylapienin vom Schmelzpunkt 182° korr. zur Verfügung hatten, wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf zu einem Mischschmelzpunkt mit unserem Acetyl-Apigenin aus den gelben Dahlien herangezogen. Auch dieser Mischschmelzpunkt lag bei 182° korr., zeigte also keine Depression.

Dehydrierungsversuche am Sitosterin

Von

Leopold Schmid und Margot Zentner

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Die überaus zahlreichen, bis jetzt isolierten Sterine zeigen eine natürliche Gliederung schon dadurch, daß wir zwischen Phytosterinen als Bestandteilen des pflanzlichen Organismus und den Zoosterinen, welche tierischen Ursprunges sind, unterscheiden können. Von den pflanzlichen Sterinen begegnet uns im Sitosterin der weitaus am häufigsten vorkommende Vertreter dieser Gruppe, da es in den meisten bisher auf Sterine untersuchten Pflanzen entweder allein oder im Gemisch mit Stigmasterin oder Brassicasterin vorkommt.

Das dem Sitosterin isomere und auch im chemischen Verhalten weitgehend ähnliche Cholesterin hingegen ist das bekannteste und wichtigste Zoosterin.

Wenn auch eine sehr große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten und in den charakteristischen Reaktionen festzustellen ist, so muß betont werden, daß von den vielen Derivaten und Abbauprodukten, die bereits vom Cholesterin und Sitosterin dargestellt sind, keine identisch waren, solange noch das Kohlenstoffskelett hydriert war. Auch nach Ersatz der Hydroxylgruppen durch Wasserstoff und Aufhebung der Doppelbindung im Cholesterin und Sitosterin waren die dabei entstandenen Kohlenwasserstoffe Cholestan und Sitostan noch immer voneinander verschieden, woraus folgt, daß der Unterschied des Cholesterins und Sitosterins nicht in einer eventuellen Stellungsisomerie von Hydroxyl und Doppelbindung seinen Grund hat.

Bei der weitgehenden Ähnlichkeit, die an diesen zwei Sterinen sowie bei ihren entsprechenden Abkömmlingen anzutreffen ist, leitete uns in der ersten Mitteilung über Dehydrierungsversuche am Sitosterin¹ der Gedanke als Arbeitshypothese, die Verschiedenheit beider Körper sei bloß durch sterische Verhältnisse an den hydroaromatischen Ringen bedingt und es könnte gelingen, durch Dehydrierung der hydroaromatischen Körper zu identischen Abbauprodukten zu gelangen.

Als geeignetste Arbeitsmethode erschien uns der von Diels und Gädke² eingeschlagene Weg, welche Forscher diese Methode am Cholesterin ausgearbeitet haben.

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 48, Heft 1 und 2, p. 47 (1927).

² Ber. 1925, p. 1231.

Über das erste Ergebnis der Dehydrierung am Sitosterin berichteten wir schon, nach welchem wir einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 325° korr. isoliert und beschrieben haben. Beim Vergleiche dieses Kohlenwasserstoffes mit dem von Diels aus Cholesterin erhaltenen, konnten wir deren Identität erweisen.

Damit war das erste Sitosterinabbauprodukt isoliert, welches beim Vergleiche mit dem entsprechenden Cholesterinderivat keine Verschiedenheit erkennen ließ.

Im folgenden soll nun über die Aufarbeitung der weiteren bei der Dehydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoffe berichtet werden: Nach einer Mitteilung von Diels ist das Hauptprodukt der Dehydrierung des Cholesterins eine bei $246\text{--}248^{\circ}$ schmelzende Substanz, die von ihm als Chrysen angesprochen wird.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nach der Dehydrierung mit Palladiumkohle richteten wir das Hauptaugenmerk darauf, ob sich nicht auch beim Sitosterin ein Produkt vom Schmelzpunkt 248° isolieren lassen könnte. Wohl entstehen bei der Dehydrierung des Sitosterins verschiedene, niedrig siedende Produkte, in der Hauptsache jedoch konnten wir den oben erwähnten bei 325° schmelzenden Kohlenwasserstoff isolieren, sowie auch einen zweiten, dessen Schmelzpunkt bei $245\text{--}247^{\circ}$ lag.

Diese Kohlenwasserstoffe wurden durch Dehydrierung von Sitosterin mit 10%iger Palladiumkohle als Katalysator erhalten. Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde durch Extraktion und Destillation isoliert. Die Trennung in die einzelnen Komponenten erfolgte, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, durch abwechselnde Anwendung von Umkristallisation, Umlösung und Sublimation.

Den bei $245\text{--}247.5^{\circ}$ schmelzenden Kohlenwasserstoff konnten wir durch Aufarbeiten der Mutterlaugenprodukte des höherschmelzenden Körpers durch etwa zehnmalige Umkristallisation aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, Phenol-Alkohol, Benzol, Thiophen und abwechselnde, ebenso häufige Sublimation im Vakuum bei 11 mm zwischen $170\text{--}190^{\circ}$ auf einen Schmelzpunkt bringen, der nach weiterer Sublimation konstant blieb.

Selbstverständlich mußten wir uns zu Vergleichszwecken auch das Cholesterinabbauprodukt verschaffen, welches in gleicher Weise wie das Sitosterinprodukt bereitet wurde; es zeigte den Schmelzpunkt $246\text{--}248^{\circ}$.

Der Mischschmelzpunkt beider ließ keinen scharfen Schluß zu auf Gleichheit oder Verschiedenheit beider Präparate. Zwar war die Schmelze erst bei 248° klar, doch begann die Substanz schon zirka 12° vor dem Schmelzen weich und durchscheinend zu werden, während der Schmelzpunkt der nichtgemengten Produkte innerhalb von 2° scharf war.

Um dieses Produkt an der Hand von Derivaten mit dem entsprechenden Cholesterinabkömmling vergleichen zu können,

wollten wir das Nitrochrysen bereiten. Da bei der geringen Materialmenge aus dem Gemisch von Nitroprodukten das gesuchte Mononitrochrysen sehr schwer zu fassen war, so entschlossen wir uns, den Kohlenwasserstoff bis zum Tetranitrochrysen zu nitrieren. Die Stickstoffbestimmung ließ annähernd auf ein Tetranitrochrysen schließen. Jedoch zersetzte sich die Substanz schon unter 200° , während für das entsprechende Chrysenprodukt ein Schmelzpunkt in der Literatur angegeben ist, der über 300° liegt.

Schließlich wurde unser Produkt vom Schmelzpunkt $245-247.5^{\circ}$ noch einem kristallographischen Vergleich mit dem Cholesterinpräparate vom Schmelzpunkt $246-248^{\circ}$ unterzogen, für deren Ausführung wir Herrn Dozenten Marchet vom Mineralogischen Institut der Universität Wien danken.

Dabei zeigte es sich, daß die Plättchen des Sitosterinkohlenwasserstoffes einen genau zentrischen Austritt der optischen Mittellinie γ zeigen, während beim Cholesterinabbauprodukt kein Plättchen zentrischen Austritt der Mittellinie γ zu erkennen gab. Vielmehr erscheint dieses etwa $10-20^{\circ}$ gegen die Normale auf das Plättchen geneigt.

Zum kristallographischen Vergleiche wurde schließlich noch reines Chrysen herangezogen, welches mit dem aus Cholesterin erhaltenen Kohlenwasserstoff völlige Übereinstimmung zeigte, jedoch dem von uns aus Sitosterin erhaltenen Kohlenwasserstoff gegenüber ebenfalls den oberwähnten Unterschied aufwies.

Was die Ausbeute betrifft, so können wir sagen, daß die beiden Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 325° und vom Schmelzpunkt $245-247.5^{\circ}$ in ziemlich gleicher Menge zu isolieren waren, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die Reindarstellung des niedriger schmelzenden Produktes ungleich größere Schwierigkeiten bereitete als die des höher schmelzenden, da sicherlich in den niedrigschmelzenden Fraktionen ($150-170^{\circ}$) noch ein Teil des Kohlenwasserstoffes zurückgeblieben sein dürfte. Jedenfalls wollen wir den bei $245-247.5^{\circ}$ schmelzenden Kohlenwasserstoff nicht als den alleinigen Hauptbestandteil der Dehydrierung bezeichnen. — Ähnliches können wir von der Dehydrierung des Cholesterins, die wir ja zwecks Darstellung von Vergleichspräparaten durchführen mußten, behaupten. Nachdem von Diels Chrysen als der Hauptbestandteil seiner Dehydrierungsmethode bezeichnet wurde, so könnte es sein, daß in der Wirkung des Katalysators vielleicht ein unterschiedliches Verhalten bestand, was wir aber nur als Möglichkeit hinstellen wollen, ohne darüber eine Entscheidung treffen zu können. Vielleicht hat dieses Ausbeuteverhältnis seinen Grund darin, daß wir die Dauer des Erhitzens des Sitosterins mit Palladiumkohle nicht auf die von Diels angegebene Zeit von 7 Stunden beschränkten, sondern wesentlich länger erhitzten.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien sprechen wir

unseren Dank aus für die Mittel, mit welchen sie die Ausführung dieser Arbeit unterstützte.

Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung: Über die Bereitung des Katalysators siehe unsere erste Mitteilung l. c.

Wir dehydrierten in Portionen zu je 30 g Sitosterin mit 15 g 10%iger Palladiumkohle als Katalysator in langhalsigen Jenaer Glaskolben. Im ganzen wurden 100 g Sterin verarbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde im ganzen 16—18 Stunden im Babotrichter erhitzt. Zunächst verflüssigte sich die ursprünglich feste Masse durch Schmelzen des Sterins. Bei weiterem Erhitzen tritt Reaktion ein. Nach zweistündiger Einwirkung wurden die bei 100—140° siedenden Anteile abdestilliert. Der Rückstand wurde weiter erhitzt. Das Ende der Reaktion war am Auftreten schwach gelbgrün gefärbter Dämpfe zu erkennen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit siedendem Benzol wiederholt extrahiert und die vereinigten Extrakte der Destillation unterworfen. Nachdem Benzol und ölige Bestandteile, die einer nochmaligen Dehydrierung unterworfen wurden³, abdestilliert waren, ging über 360° ein Produkt mit grüngelb gefärbtem Dampf über, das in der Vorlage zu einer schmutziggelben Masse erstarrte. Dieser Körper wurde auf Ton abgepreßt, um ölige Bestandteile zu entfernen und sodann in die einzelnen Fraktionen zerlegt. Die weitere Reinigung und Zerlegung in Fraktionen geschah zunächst durch Umkristallisieren aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, wobei sich die schwerstlöslichen Partien gelb ausschieden. Die Mutterlaugen zeigten rotviolette Fluoreszenz. Dieser schwerlösliche Bestandteil wird im Vakuum bei 11 mm und 180° sublimiert, das Sublimat aus Thiophen umkristallisiert und sodann wieder sublimiert. Der so gereinigte Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 324—326° (korr.), der auch nach weiterer Sublimation konstant blieb. (Über dessen Identifizierung mit dem aus Cholesterin erhaltenen Körper s. M. f. Ch., Bd. 48, Heft 1 und 2, S. 49, 1927.

Bei der Dehydrierung des Sitosterins sowie des Cholesterins entstehen außer diesen als identisch erkannten, hochschmelzenden Produkten in der Hauptsache noch je zwei andere Körper. Sie bleiben beim Umkristallisieren des über 360° abdestillierten Rohproduktes nach Abscheidung des eben beschriebenen Körpers in den Mutterlaugen zurück, die, wie schon oben bemerkt, rotviolette Fluoreszenz zeigen. Diese Mutterlaugen aus Eisessig und Essigsäureanhydrid wurden im Vakuum eingeeengt. Der hierbei sich ausscheidende Körper ist schmierig und hat gelbgefärbtes Aussehen. Nach dem Abfiltrieren der überstehenden Mutterlauge wurde dieser Körper fest abgepreßt und getrocknet. Die restlichen Mutterlaugen wurden zur vollständigen

³ Monatshefte für Chemie, Bd. 48, Heft 1 und 2, p. 49 (1927).

Gewinnung der gelösten Anteile mit Wasser versetzt. Sodann wurden die ausgeschiedenen Produkte aus viel siedendem Phenol-Alkohol umgelöst. (Die Phenol-Alkohol-Mischung wurde bereitet durch Auflösen von 90 g Phenol in 135 cm³ Alkohol). Nach dem Erkalten wird der phenol-alkoholischen Lösung viel Wasser zugesetzt, um die gelöste Substanz auszufällen. Das ausgeschiedene Produkt zeigt graugelbe Farbe. Nachdem der Körper getrocknet war, wurde er aus siedendem Benzol umgelöst; die benzolische Lösung zeigt starke Fluoreszenz. Sie wurde im Vakuum eingeeengt, worauf sich ein hellgraues Produkt ausscheidet. Dieses wurde abfiltriert, scharf getrocknet und der Sublimation im Vakuum bei 11 mm unterworfen. Die Temperatur wurde dabei zwischen 170 und 190° gehalten. Zur Sublimation verwendeten wir immer nur ganz wenig Substanz und wiederholten lieber öfter die Sublimation. Das erhaltene Sublimat wurde aus Eisessig umkristallisiert. Der aus dem Lösungsmittel ausgeschiedene Anteil wurde wieder der Sublimation im Vakuum unterworfen. Dabei entstanden zwei Fraktionen von den Schmelzpunkten 203°, bzw. 229—230°.

Die eisessigsauen Mutterlaugen wurden mit viel Wasser verdünnt und die hierbei entstehende Fällung abgesaugt und ebenfalls der Sublimation im Vakuum unterworfen. Auch hier waren zwei Fraktionen zu bemerken, die den Schmelzpunkt 123—127° und 128—132° zeigten.

Die Fraktion, die über 200° und die, welche über 100° schmilzt, wurden nun getrennt verarbeitet. Die Ausbeute an der über 200° schmelzenden Substanz betrug 0.105 g. Diese Fraktion wurde nun in siedendem Thiophen (Mercksches Präparat) gelöst, durch ein Mikrofilter filtriert und der Kristallisation überlassen. Nach der Filtration wurde nochmals aus Thiophen umkristallisiert, filtriert und zweimal mit einigen wenigen Tropfen reinen Thiophens nachgewaschen. Der Schmelzpunkt des vollständig trockenen Produktes war auf 237° (korr.) gestiegen. Dieses Produkt wurde nun der Sublimation bei 180° und 11 mm unterworfen; es bilden sich zwei scharf voneinander getrennte Fraktionen, die sich in der Farbe voneinander unterschieden: die eine war gelb und zeigte einen Schmelzpunkt von 245—247.5°, der auch nach nochmaliger Sublimation konstant blieb; die andere war weiß mit einem schwachen Stich ins Gelbe; diese zeigte einen Schmelzpunkt von 237°.

Die Mutterlaugen der ersten Umkristallisation wurden nach dem Verdunsten des Thiophens im Vakuum bei 80° getrocknet und sodann sublimiert. Es bilden sich auch hier zwei Fraktionen, die bei 201° und 197—199° (unkorr.) schmolzen, während das Filtrat der zweiten Umkristallisation aus Thiophen einen Körper hinterläßt, der nach der Sublimation schon einen Schmelzpunkt von 215° (korr.) aufwies.

Zum Vergleiche mit dem Cholesterinkohlenwasserstoff wurde dieser aus Cholesterin in ganz gleicher Weise dargestellt

und nach Abtrennung des Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 323—325° aus den Mutterlaugen durch die gleichen Operationen isoliert wie der entsprechende Sitosterinkohlenwasserstoff. Auch hier gelang es, durch wiederholte Umkristallisation und Sublimation einen Körper zu erhalten, der einen Schmelzpunkt von 246—248·5° (korr.) aufwies und bei weiterer Sublimation konstant blieb.

Der aus Cholesterin so erhaltene, bei 246—248·5° schmelzende Körper, der von Diels als Chrysen angesprochen wurde, ergab beim Mischschmelzpunkt mit dem aus Sitosterin erhaltenen Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 245—247·5° gelegen war, bei 235° beginnendes Weichwerden und die Schmelze wurde bei 245° klar.

Darstellung des Nitrokörpers.

Zur Nitrierung wurde der bei 245—247·5° schmelzende Sitosterinkohlenwasserstoff in siedendem Eisessig gelöst, sodann mit Salpetersäure von der Dichte 1·4 zum Sieden erhitzt; ein orange gefärbter Körper schied sich ab. Dieser wurde nach der Filtration aus Eisessig umkristallisiert. Dabei resultiert ein Gemisch von verschiedenen Nitrokörpern. Dieses Gemisch wurde nun mit rauchender Salpetersäure behandelt und 2—3 Stunden der Einwirkung der Salpetersäure überlassen. Nunmehr wurde der Nitrokörper mit Wasser ausgefällt. Das Produkt war hellgelb. Nach der Filtration wurde es mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Zur Analyse und zur Schmelzpunktbestimmung wurde der Nitrokörper über Phosphor-pentoxyd und festem KOH getrocknet:

A n a l y s e :

3·908 mg Substanz gaben 4·44 N₂, b = 748·5 mm.

Ber.: 13·73 für C₁₈H₈(NO₂)₄, t = 24°.

Gef.: 12·86.

Während demnach die Stickstoffbestimmung annähernd auf ein Tetranitrochrysen schließen ließ, zersetzte sich die Substanz schon unter 200°, während für das entsprechende Chrysenprodukt ein Schmelzpunkt in der Literatur⁴ angegeben ist, der über 300° liegt.

⁴ J. pr. Ch. [2] 9.

Untersuchungen über pflanzliche Sterine

Von

Leopold Schmid und Gerhard Bilowitzki

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Bei einer ansehnlichen Zahl von Sterinen konnte bereits gezeigt werden¹⁻⁹, daß es sich dabei meist nur um das Sitosterin handelt, das fast immer mit größeren oder kleineren Mengen von Stigmasterin vergesellschaftet auftritt. In weniger häufigen Fällen wurden andere Sterine isoliert, so z. B. bei dem aus *parthenium argentatum*¹⁰, *asclepias syriaca*¹¹ und einigen anderen. Die Phytosterine kommen wohl sehr verbreitet, doch meist nur in geringen Konzentrationen vor. Durch die quantitative Digitonidreaktion gelingt es einerseits verhältnismäßig leicht, sie zu isolieren, andererseits gewährleistet die Behandlung eines Estergemisches mit Brom¹ eine zuverlässige Trennung des fast immer auftretenden Sitosterins von seinem Begleiter Stigmasterin. Mittels letzterer Reaktion konnten wir nun auch an den Sterinen von *radix bardanae*, *ficus carica* und *ulmus campestris* den Nachweis erbringen, daß diese ausschließlich Sitosterin und Stigmasterin enthalten.

1. Über die Sterine aus *radix bardanae*.

Von Zellner wurde¹² aus *radix bardanae* ein Phytosterin vom Schmelzpunkt 132° isoliert, das große Ähnlichkeit mit dem Hesseschen Phytosterin zeigte. Genannter Forscher hatte jedoch zu wenig Material in Händen, um diesem Körper eine eingehendere Untersuchung zuteil werden zu lassen. Das von uns untersuchte Pflanzenmaterial war käufliche Klettenwurzel.

¹ Windaus und Hauth, Bd., 29, 4378.

² Mathes, B., 41, 19.

³ Mathes, B., 41, 2000.

⁴ Windaus, B., 42, 614.

⁵ Schmid und Stöhr, B., 59, 1407.

⁶ Schmid, M., 48, 289 (1927).

⁷ Husemann, A., 117, 206 (1861).

⁸ Gills-Tuffts, Am. Soc. 25, 251 (1903).

⁹ Windaus, Scopoliasterin, Zeitschr. f. physiol. Chem., 140, 109.

¹⁰ Schmid Ludwig, M., 48, 577 (1927).

¹¹ Schmid-Ludwig, M., 48, 577 (1927).

¹² Arch. Ph. 1924.

5 kg dieser Droge wurden einer erschöpfenden Extraktion mit Alkohol unterworfen. Wir erhielten nach weiter unten beschriebenen Verfahren schließlich zirka 1 g reines Phytosterin vom F.P. 132°. Da das Verhalten des Schmelzpunktes auf das Vorliegen eines Gemenges hindeutete, suchten wir diese Vermutung dadurch zu entscheiden, daß wir das eventuell vorliegende Gemenge nach Veresterung einer Bromaddition in der üblichen Weise unterzogen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid führten wir unser Präparat in das Acetylprodukt über. Dieses so erhaltene Acetat wurde in ätherischer Lösung mit Bromeisessig versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war ein in Äther-Bromeisessig schwer lösliches Produkt abgeschieden. Nach Umkrystallisieren aus Choroformalkohol und aus Benzol lag sein Schmelzpunkt bei 209—210°. Mischschmelzpunkt mit dem Tetra-brom-stigmasterin-acetat lag unter Zersetzung gleichfalls bei 209°, die Analysen ergaben Werte, die mit einem solchen Körper gut übereinstimmen. Auch in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Krystallform ließ unser Präparat keinen Unterschied von dem entsprechenden Stigmasterinderivat erkennen. Zur Darstellung weiterer Derivate reichte die vorhandene Menge nicht aus, doch glauben wir auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials diese Komponente für Stigmasterin halten zu dürfen.

Aus dem Filtrat vom Tetra-brom-stigmasterin-acetat wurde nun durch Reduktion mit Natriumamalgam und Kochen mit Zinkstaub das Brom entfernt und das Acetat durch vorsichtigen Wasserzusatz abgeschieden. Um eventuell noch vorhandene Teile der ersten Komponente zu entfernen, wurde nun die Bromierung in ätherischer Lösung wiederholt und auf die gleiche Weise das nunmehr völlig reine Acetat der zweiten Komponente abgeschieden. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol wies es den F.P. 127° auf, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant blieb. Zu Vergleichszwecken wurde aus Calabarbohnen das Sitosterinacetat dargestellt, dessen Schmelzpunkt gleichfalls bei 127° gelegen war und im Mischschmelzpunkt mit unserem Präparat keine Depression ergab. Auch die Analysen ergaben Werte, die auf ein Sitosterinacetat schließen ließen.

Der Vollständigkeit halber stellten wir aus dem Acetat durch Verseifen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge den zugrunde liegenden Alkohol dar, der den Schmelzpunkt des freien Sitosterins = 137° aufwies und prachtvoll aus Alkohol, Äther, Petroläther, Essigester und Aceton in Form von glänzenden Schuppen oder langen Nadeln krystallisierte. Auf Grund seiner Analyse und des Mischschmelzpunktes mit Sitosterin aus Weizenkeimlingen sowie der völligen Übereinstimmung auch hinsichtlich des Acetats, des Anisats und des Benzozats mit den entsprechenden Sitosterinprodukten wurde diese Komponente als Sitosterin erkannt.

2. Über die Sterine aus *figus carica*.

Ein weiteres von uns untersuchtes Sterin stammte aus den Blättern und Stengeln von *figus carica*. 10 kg Material (entsprechend zirka 3 kg Trockenmaterial) wurden einer erschöpfenden Extraktion mit Alkohol unterworfen. Wie bei *radix bardanae* schien auch hier die Extraktion mit Alkohol empfehlenswerter wie die mit Petroläther, weil jener weniger von den Ölen in die Extrakte zog und die Behandlung mit Alkohol schneller und billiger zur vollständigen Extraktion führte. Durch die Art der Begleitstoffe mußten wir die Aufarbeitung der Extrakte etwas abändern, wie im Versuchsteil näher ausgeführt werden wird. Als krystallisiertes Produkt konnten wir schließlich 0.7 g reines Phytosterin erhalten, was einer Ausbeute von 0.23 pro mille gleichkommt. Aus Alkohol, Aceton, Essigester krystallisiert es in farblosen Nadeln oder glänzenden Schuppen, die bei 133° schmelzen. Im wesentlichen glich dieser Körper dem aus *radix bardanae* isolierten, sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen als in der Krystallform und den Farbreaktionen. Die Digitonidreaktion fiel wie bei *radix bardanae* positiv aus.

Es wurde daher in der gleichen Weise versucht, den Körper auf seine Einheitlichkeit zu prüfen. Nach Veresterung mit Essigsäureanhydrid und Bromaddition in Äther-Eisessiglösung krystallisierte aus dem Reaktionsgemisch ein Körper vom Zersetzungspunkt 210°, der im Mischschmelzpunkt mit dem Tetra-brom-stigmasterin-acetat keine Depression ergab und dessen Analysen auf einen solchen Körper gut stimmten. Auch hinsichtlich der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen zeigte er völlige Übereinstimmung. Während bei *radix bardanae* der Prozentgehalt der beiden Komponenten ungefähr der gleiche war, bestand das bei *figus carica* vorliegende Gemenge nur zu zirka 10% aus Stigmasterin. Dem Umstand dürfte es auch zuzuschreiben sein, daß diesmal schon eine einmalige Bromierung genügte, die erste Komponente vollständig zu entfernen.

In der üblichen Weise wurde das Filtrat, das die zweite Komponente enthalten sollte, aufgearbeitet. Das durch Ausfällen mit Wasser gewonnene Acetat sowie der daraus dargestellte Alkohol zeigten völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden Sitosterinprodukten. Der Vollständigkeit halber veresterten wir das freie Sitosterin aus *figus carica* mit dem Benzoyl- und dem Anisylrest und neuerlich mit dem Acetylrest; auch diese Ester zeigten in jeder Hinsicht völlige Übereinstimmung mit den auf die gleiche Weise dargestellten entsprechenden Sitosterinprodukten. Hiedurch glauben wir genügend bewiesen zu haben, daß auch die Sterine aus den Blättern und Stengeln von *figus carica* aus einem Gemenge von Sitosterin und Stigmasterin bestehen.

3. Über die Sterine aus *ulmus campestris*.

Schließlich isolierten wir noch das Sterin aus *ulmus campestris*. Hauptsächlich, weil in der Arbeit von Schmid und Stöhr¹ aus Materialmangel seinerzeit nur das Stigmasterin sicher nachgewiesen werden konnte. Um über den damals noch ungeklärt gebliebenen Anteil etwas Sicheres aussagen zu können, führten wir die Extraktion von Rindenmaterial neuerlich durch. Wir extrahierten 800 g fein gemahlene, getrocknete Rinden mit siedendem Alkohol, schieden durch Wasserzusatz die sterinhaltigen Teile ab, die getrocknet und mit Petroläther zerlegt wurden. Im Petrolätherauszug fanden wir im wesentlichen zwei Körper: das Phytosterin (zirka 0.1 g) und einen Körper vom Schmelzpunkt 240°, der nicht weiter untersucht wurde. Die Abscheidung der ersten Komponente, des Stigmasterins, erfolgte in genau der gleichen Weise, wie sie Schmid und Stöhr¹ schon beschrieben haben. Das aus dem Filtrat vom Tetra-brom-stigmasterin-acetat auf die übliche Weise isolierte Acetat der zweiten Komponente war noch stark verunreinigt mit Stigmasterinpartien, so daß sich eine neuerliche Trennung über die bromierten Ester als notwendig erwies. Nunmehr konnten wir schließlich durch vorsichtigen Wasserzusatz ein Acetat ausfällen, dessen Schmelzpunkt bei 127° gelegen war. Mischschmelzpunkt dieses Acetats mit Sitosterinacetat aus Weizenkeimlingen ergab keine Depression, die Verbrennung ergab Werte, die mit einem solchen Körper gut übereinstimmen. Auch der aus diesem Acetat durch Verseifen mit 10%iger alkoholischer Lauge bereitete Alkohol sowie dessen Benzoat und Acetat zeigten weitestgehende Übereinstimmung mit den entsprechenden Sitosterinprodukten, so daß die zweite Komponente des Phytosterins aus *ulmus campestris* als Sitosterin erkannt wurde.

Sowohl die Feigenblätter wie auch die Ulmenrinden wurden uns in liebenswürdiger Weise von Frau Gabriele Boesch aus ihrem Wiener Garten zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

1. Die Sterine aus *radix bardanae*.

Isolierung des Ausgangsmaterials.

5 kg fein gemahlene, getrocknete Klettenwurzel wurden so lange mit Alkohol ausgekocht, bis die Extraktion eine vollständige geworden war. Die alkoholische Lösung wurde heiß filtriert und der Alkohol abdestilliert. Der Extrakt wurde mit Wasser behandelt, um die wasserlöslichen Teile zu entfernen. Das Ungelöste wurde scharf im Vakuum bei 70° über P₂O₅ getrocknet. Die trockenen Partien wurden zu einem Pulver

¹ B., 59, 1406 (1926).

zerkleinert und in einem Rundkolben mit den bei 40° übergehenden Fraktionen des Petroläthers mehrmals ausgekocht. Die Petrolätherlösung wurde auf ein kleines Volum eingeeengt und mit dem dreifachen Volum 10%iger alkoholischer Kalilauge durch 24stündiges Kochen verseift. Aus der so behandelten Lösung schieden wir durch Wasserzusatz alle sterinhaltigen Teile ab, die allerdings noch stark verunreinigt waren. Diese so erhaltenen Partien wurden am Wasserbad getrocknet und mit heißem Aceton aufgenommen. Beim freiwilligen Abdunsten in Krystallisierschalen schied sich eine gelb gefärbte, teilweise krystallinische Masse ab, die abgesaugt und in Alkohol mehrmals mit Tierkohle gekocht wurde. Nach Abfiltrieren von der Tierkohle schied sich beim Erkalten und langsamen Abdunsten des Alkohols ein farbloses, krystallinisches Produkt ab, dessen Schmelzpunkt nach wechselndem Umkrystallisieren aus Aceton, Petroläther und Alkohol bei 132° gelegen war. Durch vollständiges Aufarbeiten der Mutterlaugen hatten wir schließlich 1 g reine Substanz in Händen.

Acetylierung des Gemenges.

Zirka 0.9 g auf obige Weise dargestelltes Phytosterin wurden 2 Stunden am Rückflußkühler mit zirka 30 g Essigsäureanhydrid erhitzt, das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert und erkalten gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich das Acetylprodukt in glänzenden Schuppen ab, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt lag bei 119°.

Bromierung der Acetate.

0.8 g auf obige Weise dargestelltes Acetatgemisch lösten wir in möglichst wenig Äther und versetzten die Lösung so lange tropfenweise mit einer Lösung von 5 g Brom in 100 cm³ Eisessig, bis die Bromfärbung eben bestehen blieb. Es machte sich ein erheblicher Bromverbrauch bemerkbar und nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle ab, die nach 12stündigem Stehen abgesaugt wurden. Aus Chloroform-Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigten diese Krystalle den Zersetzungspunkt 209—210°. Sie wurden nun nochmals aus Benzol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert bei 210° gefunden wurde. Mischschmelzpunkt mit Tetra-brom-stigmasterin-acetat aus Calabarbohnen ergab keine Depression.

5.076 mg Substanz gaben 9.028 mg CO₂, 2.821 mg H₂O.

Ber.: 48.86% C, 6.41% H.

Gef.: 48.52% C, 6.22% H.

Acetat der zweiten Komponente.

Das Filtrat vom Tetra-brom-stigmasterin-acetat, das die zweite Komponente als Dibromid enthalten sollte, wurde nun

mit 4%igem Natriumamalgam bis zur Entfärbung versetzt, vom Quecksilber abgegossen und 3 Stunden am Rückflußkühler mit Zinkstaub gekocht, um eine vollständige Entbromung zu bewirken. Dann wurde vom Zinkstaub abfiltriert und das Acetat durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgefällt. Nun wurde die Bromierung wiederholt, um noch vorhandene Teile der ersten Komponente zu entfernen und in der gleichen Weise das nun völlig reine Acetat abgeschieden. Dieses Acetat der zweiten Komponente zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 127° , dem ein Weichwerden bei 124.5° voranging. Mischschmelzpunkt mit Sitosterinacetat aus Weizenkeimlingen lag gleichfalls bei 127° .

3.986 mg Substanz gaben 11.900 mg CO_2 , 3.950 mg H_2O .

Ber.: 81.31% C, 11.22% H.

Gef.: 81.45% C, 11.09% H.

Alkohol aus dem Acetat der zweiten Komponente.

Wir verseiften durch zweistündiges Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge das Acetat vom F. P. 127° und gelangten zu einem Alkohol vom F. P. 137° , der im Mischschmelzpunkt mit Sitosterin aus Weizenkeimlingen keine Depression ergab.

4.360 mg Substanz ergaben 13.350 mg CO_2 , 4.773 mg H_2O .

Ber.: 83.93% C, 11.91% H.

Gef.: 83.53% C, 12.25% H.

Benzoat.

0.1 g Alkohol wurden in einem offenen Rundkolben mit 0.15 g Benzoessäureanhydrid 2 Stunden am Ölbad auf 150° erhitzt. Die Schmelze erstarrte zu einem Kuchen, der in Äther aufgenommen wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde durch Zusatz von Alkohol das Benzoat abgeschieden. Nach Umkrystallisieren aus Chloroformalkohol und Ätheralkohol wies es den F. P. 144° auf. In gleicher Weise wurde das Benzoat des Sitosterins aus Weizenkeimlingen dargestellt, das auch bei 144° schmolz. Mischschmelzpunkt mit unserem Präparat ergab keine Depression.

Anisester.

0.2 g Alkohol wurden in 0.2 g Pyridin gelöst und mit 0.2 g Anissäurechlorid tropfenweise versetzt. Nach 12stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt in verdünnte Schwefelsäure eingetropft, wobei der Anisester in weißen Flocken ausfällt. Aus Chloroformalkohol hat er den F. P. $147-148^{\circ}$, der

mit dem von Schmid und Waschka u¹ gefundenen Schmelzpunkt des Sitosterinansatzes aus Rüböl übereinstimmt und im Mischschmelzpunkt mit genanntem Präparat keine Depression ergab.

2. Über die Sterine aus *Ficus carica*.

Isolierung des Ausgangsmaterials.

Wir sammelten in einem Wiener Garten 10 kg Feigenblätter und -stengel und trockneten die Pflanzen in einem Trockenschrank bei 70°, wobei wir zirka 3 kg Trockenmaterial erhielten. Das zu einem Pulver zermahlene Material unterwarfen wir nun einer erschöpfenden Extraktion mit siedendem Alkohol. Nach Abdampfen des Alkohols hinterblieb eine schwarzgrüne sirupöse Flüssigkeit, die mit Wasser behandelt wurde. Die wasserunlöslichen Teile wurden 36 Stunden im Vakuum über P₂O₅ bei 70° getrocknet. Sie bildeten jetzt eine dicke, tiefschwarze Masse, die mit Petroläther fast nicht mischbar war. Wir mußten daher von der gebräuchlichen Methode, nun mit Petroläther zu extrahieren, abweichen und verseiften die Extrakte durch 24stündiges Kochen mit dem dreifachen Volum 10%iger alkalischer Kalilauge, filtrierten das Reaktionsprodukt und verdünnten es auf das Zehnfache seines Volums mit Wasser. Erst bei dieser Konzentration schieden sich die Sterine ab, die nach einigem Stehen an die Oberfläche der Flüssigkeit traten, während die Lösung selbst klar war und abgelassen werden konnte. Die abgeschiedenen Teile wurden nun scharf getrocknet und bildeten jetzt eine braune, glasige Masse, die sich pulverisieren ließ. Durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Alkohol, Petroläther und Aceton erhielten wir ein bei 90° schmelzendes Produkt, das unter dem Mikroskop schon stellenweise Krystalle erkennen ließ. Dieses Produkt nahmen wir mit heißem Essigester auf, fügten das dreifache Volum Alkohol hinzu und ließen es mehrere Tage stehen. Aus einem solchen Gemenge schieden sich regelmäßig nach längerem Stehen neben einer amorphen Masse Krystalle in Form von Nadeln und rosettenförmigen Büscheln ab, die durch Dekantieren und Waschen mit 80% Alkohol von der Flüssigkeit und dem amorphen Niederschlag leicht zu trennen waren. Sie schmolzen auch nach öfterem Umkrystallisieren bei 133°, nachdem ein Weichwerden bei 129° zu beobachten war. Sie zeigten die Digitonidreaktion. Durch vollständiges Aufarbeiten der Mutterlaugen hatten wir schließlich 0.8 g reine Substanz in Händen.

Bromierung der Acetate.

Betreffs Darstellung des Acetatgemisches, das bei 119° schmolz, und Trennung der Komponenten verweisen wir auf

¹ Schmid und Waschka u, M., 48, p. 139 (1927).

radix bardanae. In gleicher Weise verfahren wir auch bei ficus carica. Nur erwies sich hier schon eine einmalige Bromierung als genügend, um das Stigmasterin zu entfernen, offenbar weil das Stigmasterin nur in geringen Mengen vorlag.

Tetra-brom-stigmasterin-acetat.

Der Zersetzungspunkt lag nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 209°. Mischschmelzpunkt mit Tetrabromstigmasterin-acetat aus Calabarbohnen ergab keine Depression.

4.250 mg Substanz gaben 7.667 mg CO₂, 2.537 mg H₂O.

Ber.: 48.86% C, 6.41% H.

Gef.: 49.22% C, 6.68% H.

Acetat der zweiten Komponente.

In gleicher Weise wie bei radix bardanae wurde das Acetat dargestellt. Schmelzpunkt lag bei 127°, nachdem bei 124.5° ein Weichwerden zu beobachten war. Mischschmelzpunkt mit Sitosterinacetat aus Weizenkeimlingen lag ebenfalls bei 127°.

2.110 mg Substanz gaben 6.245 mg CO₂, 2.142 mg H₂O.

Ber.: 81.31% C, 11.22% H.

Gef.: 80.74% C, 11.33% H.

Alkohol aus dem Acetat.

0.2 g Acetat wurden mit 20 cm³ einer 10%igen alkoholischen Kalilauge zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle ab, die, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 137° zeigten. Der Mischschmelzpunkt mit Sitosterin aus Weizenkeimlingen lag ebenfalls bei 137°.

4.625 mg Substanz gaben 14.100 mg CO₂, 4.913 mg H₂O.

Ber.: 83.93% C, 11.91% H.

Gef.: 83.17% C, 11.89% H.

3. Die Sterine aus ulmus campestris.

Isolierung des Ausgangsmaterials.

Zur Untersuchung gelangten 800 g getrocknete Ulmenrinde. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei radix bardanae. Im Petrolätherextrakt wurde neben dem Phytosterin noch ein zweiter Körper vom F. P. 240° gefunden, der nicht weiter untersucht wurde, da er keine Digitonidreaktion gab. Vom Phytosterin war er wegen seiner geringen Löslichkeit in Aceton leicht zu trennen. Das Phytosterin war in Aceton wie auch in Alkohol und Petroläther bei Erwärmung leicht löslich und fiel beim Erkalten in glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 134—135° aus. Wir hatten zirka 0.15 g krystallisiertes Produkt zur Verfügung. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid

führten wir es in das Acetylprodukt über, das beim Erkalten krystallisierte und abgesaugt wurde.

Betreffs der Bromierung verweisen wir auf die Arbeit von Schmied und Stöhr¹. In der gleichen Weise schieden wir die erste Komponente als Tetrabromstigmasterinacetat ab, die nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat wurde in der schon bei radix bardanae und ficus carica beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Acetat der zweiten Komponente.

Wie bei radix bardanae und ficus carica wurde aus dem Filtrat vom Tetrabromstigmasterinacetat das Acetat gewonnen. F. P. lag bei 127°, dem ein Sintern bei 124·5° voranging. Mischschmelzpunkt mit Sitosterinacetat aus Weizenkeimlingen lag auch bei 127°.

Alkohol aus dem Acetat.

Betreffs Darstellung des Alkohols aus dem Acetat verweisen wir auf radix bardanae. F. P. lag bei 137°. Mischschmelzpunkt mit Sitosterin aus Weizenkeimlingen lag gleichfalls bei 137°.

4·160 mg Substanz gaben 12·762 mg CO₂, 4·500 mg H₂O.

Ber.: 83·93% C, 11·91% H.

Gef.: 83·69% C, 12·11% H.

Benzoat.

Betreffs Darstellung verweisen wir auf radix bardanae. Schmelzpunkt lag bei 144°. Mischschmelzpunkt mit Sitosterinbenzoat aus Weizenkeimlingen, das auf die gleiche Weise dargestellt worden war, lag gleichfalls bei 144°.

¹ Schmid-Stöhr, B., 59, 1407.

Alk

daß s
oder
nem
sung
gege
Auss
Mole
Auße
sie in
erste
Be c
Man
bzw.
tiert
mate
war.
ände
aktio
halti
Natr
such
Dies
(l. c
diese
auch
meta

Amn
auch
kon
Die
ziem
schw
bung
aber

Alkaliverbindungen von mehrwertigen Alkoholen und Kohlenhydraten

Von

Leopold Schmid, Alfred Waschkau und Ernst Ludwig

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Der Befund von Schmid und Becker (Bd. 58, 1966), daß sich die Polysaccharide Inulin, Lichenin und Stärke in mehr oder weniger starkem Ausmaß in verflüssigtem, absolut trockenem Ammoniak auflösen, gab einen gewissen Anreiz, das Lösungsvermögen des Ammoniaks auch anderen Polysacchariden gegenüber zu erproben. Besteht doch dabei möglicherweise eine Aussicht über die Teilchengröße dieser gelösten Körper durch Molekulargewichtsbestimmung gewisse Anhaltspunkte zu finden. Außerdem eröffnen die gelösten Substanzen eine Möglichkeit, sie im homogenen Medium in Reaktion treten zu lassen. In der ersten darauf bezugnehmenden Arbeit von Schmid und Becker (l. c.) wurden Stärke, Inulin und Lichenin, ferner der Mannit und das Methylglucosid mit Lösungen von Natrium, bzw. Kalium in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Dabei resultierten ausnahmslos Gebilde, in denen ein Molekül Ausgangsmaterial mit nur einem Atom Alkalimetall in Reaktion getreten war. Da es damals nicht gelang, ohne eine tiefergehende Veränderung des Moleküls mehr als ein Atom Alkalimetall in Reaktion zu bringen, studierten wir an ganz einfachen, hydroxylhaltigen Verbindungen deren Verhalten bei der Reaktion mit Natriumlösungen in verflüssigtem Ammoniak. Zur Untersuchung gelangten Glykol, Glycerin, Glucose und Fructose. Diese genannten Verbindungen wurden in der üblichen Weise (l. c.) mit Natriumlösungen in Reaktion gebracht. In allen diesen Fällen zeigte sich ausnahmslos die Erscheinung, daß auch hier die Reaktion stehenbleibt, wenn ein Atom Natriummetall sich mit einem Molekül umgesetzt hat.

Von weiteren Kohlenhydraten, die sich in verflüssigtem Ammoniak mit Natriummetall umsetzen, können wir jetzt auch das Glykogen sowie das Chitin erwähnen. Bei Glykogen konnten wir die gleichen Beobachtungen machen wie bei Stärke. Die Glykogenlösung setzt sich mit der blauen Natriumlösung ziemlich schnell um unter Bildung eines schönen, ganz schwach gelblichen Niederschlages, wobei gleichzeitig Entfärbung der tiefblauen Natriumlösung zu beobachten war. Sobald aber die einem Mol Glykogen äquivalente Menge von einem

Grammatom Natrium verbraucht war, blieb die Blaufärbung der Natriumlösung noch lange bestehen. Wohl gelang es, bei ganz schwachem Erwärmen des Ammoniaks bis in die Nähe des Siedepunktes nach stundenlanger Dauer mehr als ein Atom Alkali in Reaktion zu bringen, wobei die Reaktion aber scheinbar in ganz anderer undurchsichtiger Weise verlaufen war. Während die Bildung der Mononatriumverbindung in kurzer Zeit vor sich gegangen war, wie auch die Entfärbung der Lösung zeigte, dauerte es viele Stunden, bis weiteres Alkali verbraucht war. Gleichzeitig ließ auch eine dunkelbraune Färbung des Reaktionsproduktes auf dessen Zersetzung schließen. Da die erhaltenen Mononatriumverbindungen durch Umkristallisieren nicht zu reinigen sind, so wurde zu ihrer Reindarstellung der Niederschlag zunächst auf einer Tauchnutsche gesammelt. Um sicher zu gehen, daß das zur Analyse verwendete Material nicht durch das Ausgangsmaterial verunreinigt sei, wurde im Reaktionsgefäß nochmals absolut trockenes Ammoniak verflüssigt, worauf neuerliche Filtration durch die Tauchnutsche erfolgte. Wiederholt durchgeführte Analysen ergaben eindeutig das Vorliegen einer Mononatriumverbindung des Glykogens. Bei Chitin, das sich für Umsetzungen mit Natrium unter den erwähnten Bedingungen auch für geeignet erwies, machten wir die Beobachtung, daß das Natrium in einem solchen Mengenverhältnis ins Chitinmolekül eingetreten war, daß unter Zugrundelegung der Formel $C_{32}H_{54}O_{21}N_4$ [Bioch. Z. 38/468] einem Stickstoffatom ein Atom Natrium im vorliegenden Reaktionsprodukt laut Analysenergebnis entsprach. Zu bemerken wäre nur, daß die Umsetzung bis zur Natriumverbindung etwas langsamer erfolgt, wie bei Glykogen beschrieben, was vielleicht damit im Zusammenhang gebracht werden könnte, daß das Glykogen viel leichter löslich ist.

Daß die Einwirkung von Natrium keinen zersetzenden Einfluß hat, glauben wir durch folgenden Versuch bestätigt zu haben. Ein Inulinpräparat zeigte ein Drehungsvermögen von -36.44 . Setzt man nun dieses mit Natrium in der beschriebenen Weise um, so erhält man die Mononatriumverbindung. Das mit einem Verlust von 0.2% daraus nun wieder durch Zersetzung mit Wasser zurückgewonnene Inulin zeigte den gleichen Drehungswert wie das Ausgangsmaterial, woraus wir auf die Identität der beiden Präparate schließen können.

Beschreibung der Versuche.

Da bei den Reaktionsprodukten an eine Reinigung durch Umkristallisieren oder Sublimieren nicht zu denken war, mußte auf die Verwendung von absolut reinen Reagenzien besondere Sorgfalt gelegt werden. Das verwendete Glykol wurde durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt, auch das Glycerin wurde zweimal im Vakuum über festem Natriumcarbonat destilliert und die bei 11 mm und 163–164° übergehenden Frak-

tionen verwendet. Glucose und Fructose waren Kahlbaumpräparate. Als Inulin wurde ein Präparat vom Drehungsvermögen -36.44 verwendet. Das Glykogen war von der Firma Schuchardt als Glykogen purissimum bezogen und zeigte nach dem Trocknen im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz ein Drehungsvermögen von $+175.3$. Auch das Chitin war von Schuchardt bezogen und zeigte nach Behandlung mit einer Salzsäure von der Dichte 1.16 im Endwert die Drehung $+52^\circ$. Der Aschegehalt des Glykogens betrug 0.48%, der des Chitins 0.99%.

Das Ammoniak wurde einer Stahlflasche entnommen. Die Reindarstellung des Ammoniaks bereitete insofern eine gewisse Schwierigkeit, als die Trocknung durch Überleiten über Natronkalk, Natriumhydroxyd, Natriumamid, ja sogar über metallisches Natrium in Form von Draht eine völlig unzureichende war. Es wurde daher so verfahren, daß das gasförmige Ammoniak zunächst durch Trockentürme geleitet wurde, die der Reihe nach mit Natronkalk, Natriumhydroxyd, Natriumamid und schließlich mit Natriumdraht gefüllt waren. Dieses so vorgetrocknete Ammoniak wurde nun mit Aceton-Kohlensäureschnee kondensiert und mit einigen Stücken Natrium versetzt. Nach etwa einstündigem Stehen über Natrium wurde das Ammoniak aus diesem Gefäß in ein gleiches mit Aceton-Kohlensäuremischung gekühltes, das eigentliche Reaktionsgefäß im Wasserstoffstrom, überdestilliert. An der Austrittsstelle des Reaktionsgefäßes war ein Trockensystem mit Natriumhydroxyd und Natronkalk angeschlossen, um ein Zutreten von Luftfeuchtigkeit und Kohlensäure zu unterbinden. Das so behandelte Ammoniak erwies sich als wasserfrei und somit unseren Zwecken entsprechend. Bezüglich der Beschreibung der dazu nötigen Apparatur und deren Handhabung sei auf die Arbeit von Schmid und Becker (Ber., 58, 1967) verwiesen. Die zur Umsetzung von ungefähr 1 g Substanz verwendete Ammoniakmenge betrug meist 20–25 cm³. Glykol, Glycerin, Glucose und Fructose waren in dieser Menge Ammoniak vollständig löslich; erst in der Nähe des Schmelzpunktes des Ammoniaks trat gelegentlich Ausscheidung von Glucose und Fructose auf, was aber auf den Reaktionsverlauf keinen hindernden Einfluß ausübte, weil weitere Substanz in jenem Maße in Lösung gehen konnte, als sich die Alkaliverbindung als Reaktionsprodukt ausschied. Bei Glykogen machten wir ähnliche Beobachtungen wie bei Stärke, da es in einer Menge von zirka 20 cm³ Ammoniak nicht vollständig löslich war. Ungleich schwerer löslich war das Chitin. Um eventuell nicht vollständig umgesetztes Ausgangsmaterial vom Reaktionsprodukt zu trennen, wurde eine Tauchnutsche bis auf den Boden des Gefäßes gedrückt und gleichzeitig eine Wasserstrahlpumpe allmählich in Tätigkeit gesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde solches neuerlich in vollständig trockenem Zustand ins Reak-

tionsgefäß destilliert und wieder abgesaugt. Die letzten Reste von Ammoniak, die durch Absaugen nicht wegzubringen waren, wurden zuerst im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei Zimmertemperatur entfernt, hierauf wurde das Reaktionsgefäß mit etwa 50° warmem Wasser angewärmt und gleichzeitig evakuiert. Nach Füllen der Apparatur mit Wasserstoff wurde das ganze noch einmal evakuiert. Schließlich wurde der Rückstand rasch vom Filter in ein Wägegglas übergeführt.

Die Natriumbestimmungen wurden derart ausgeführt, daß die Natriumverbindung in einen Platintiegel eingewogen, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und verglüht wurde. Der Glührückstand wurde schließlich mit Wasser und wenig Ammoncarbonat versetzt und bis zur Gewichtskonstanz verglüht.

Analysen.

	<i>g</i> Mononatrium- verbindung gaben	<i>g</i> Natriumsulfat	berechneter Natriumgehalt	gefunden
Glykol	0·6000	0·5093	27·38%	27·50%
Glycerin	0·3651	0·2271	20·14%	20·20%
Glucose	0·4807	0·1647	11·39%	11·10%
Fructose	0·4360	0·1537	11·39%	11·42%
Glykogen	0·4086	0·1602	12·50%	12·69%
Chitin	0·3548	0·1079	9·97%	9·85%

Inulin aus der Inulin-Natriumverbindung.

Der aus 1·1300 *g* Inulin gewonnene Inulin-Natrium-Komplex wurde mit 10 *cm*³ Wasser versetzt. Aus der wässrigen Lösung wurde das Inulin mittels Alkohols ausgefällt. Um die Filtration zu erleichtern, war ein beträchtlicher Überschuß von Alkohol erforderlich. Durch Schütteln mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther wurde das rückgewonnene Inulin weitergereinigt und bei 80° im Hochvakuum getrocknet. Nach dieser Behandlung gewannen wir 1·1280 *g* Inulin zurück, was einer fast theoretischen Ausbeute gleichkommt.

Spezifische Drehung des Inulins vor der Umsetzung:

Konzentration: 0·5777 *g* Inulin gelöst in 18·303 *g* Wasser im 1-dm-Rohr:

$$\alpha = 1·15 [\alpha]_D^{20} = -36·44.$$

Nach der Umsetzung:

Konzentration: 0·964 *g* Inulin, gelöst in 50 *g* Wasser im 1-dm-Rohr:

$$\alpha = 0·70 [\alpha]_D^{20} = -36·31.$$

Methylierungsversuche an Stärke

Von

Leopold Schmid und Margot Zentner

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Bei Versuchen zur Konstitutionsermittlung der Polysaccharide und Zucker hat sich die Darstellung der methylierten Derivate dieser Körper sehr vorteilhaft erwiesen, wie aus den Arbeiten von Denham, Irvine, Heß, Karrer und Pringsheim hervorgeht. Kann man doch nach einem hydrolytischen Abbau dieser Methylkörper aus den dabei resultierenden Spaltprodukten eventuelle Rückschlüsse auf die Konstitution des Ausgangsmaterials ziehen. Der eine von uns versuchte¹ im Hinblick auf die relativ große Empfindlichkeit der Kohlenhydrate in stereochemischer Beziehung mit Diazomethan eine möglichst schonende Methylierung durchzuführen. Im Anschluß an diese Arbeit wurde nun Stärke neuerlich in etwas größerer Menge mit Diazomethan methyliert, um sie nunmehr einem hydrolytischen Abbau zu unterwerfen.

Als Ausgangsmaterial diente uns Kartoffelstärke. Die Stärke wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Diazomethan wurde wieder in absolutem Äther gelöst, zur Reaktion gebracht und die Methylierung in der l. c. angegebenen Weise durchgeführt. Die Stärke wurde 27mal mit Diazomethan behandelt. Das Reaktionsprodukt zeigte einen Methoxylgehalt von zirka 21%, welcher sich auch nach weiterer Methylierung nicht mehr steigern ließ; die Jodreaktion war verschwunden. Es ist dies derselbe Methoxylgehalt, der in der angeführten Arbeit nach siebenmaliger Methylierung erreicht wurde. Diese Methylstärke wurde durch Behandlung mit Alkohol in verschiedene Fraktionen zu zerlegen versucht, um zu sehen, ob diese Fraktionen den gleichen Methoxylgehalt anzeigen. Dieses so erhaltene Produkt wurde mit wenig Äther, hierauf mit wenig warmem Alkohol gewaschen und sodann der Hydrolyse unterworfen.

Die Hydrolyse wurde mit 1%iger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure ausgeführt. Nach Entfernung der Säure mittels Silbercarbonat wurde das vorliegende Glukosidgemisch durch Extraktion mit Aceton [a], Ausfällen dieses Extraktes mit Äther [b] und Extraktion mit absolutem Methylalkohol [c] in Fraktionen zerlegt. Es resultierten hiebei Methylglukoside mit einem Methoxylgehalt von:

¹ Ber. 1925, p. 1963.

[a] : 35.3%, [b] : 25.23%, [c] : 20.01%.

Wir untersuchten zunächst die Glukosidfraktion vom Methoxylgehalt 35.3%, von der Voraussetzung ausgehend, daß darin jenes Glukosid enthalten sei, welches bei der Methylierung der Stärke die höchste Methylierungsstufe erreicht hat. Die Theorie erfordert für ein Dimethylmethylglukosid einen Methoxylgehalt von 41%, die Theorie erfordert für ein Monomethylmethylglukosid 29.8% an Methoxyl. Unsere Fraktion [a] lag, soweit es ihr Methoxylgehalt vermuten ließ, zwischen Monomethyl- und Dimethylmethylglukosid. Zum Zwecke der Trennung unterwarfen wir das Produkt [a] einer weiteren Hydrolyse zum freien Zucker durch Behandeln mit wässriger Salzsäure von 5% in der Wärme. Nach Abstumpfen der Säure mit Silbercarbonat wurde das Hydrolysats zur Trockene im Vakuum eingedampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei ein weißer Rückstand hinterblieb. Vom Filtrat wurde nun der Alkohol entfernt und der Rückstand der alkoholischen Lösung im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analyse dieses Produktes zeigte einen Methoxylgehalt von 29.7% $\cdot a_D + 83.58^\circ$. Der Methyloxylwert steht in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch für eine Dimethylglukose geforderten Wert von 29.8%. Fraktion [a] bestand also in der Hauptsache aus einer Dimethylglukose, die in untergeordnetem Maße durch methoxylfreies Produkt verunreinigt war. Nach dem Versuche, diese Dimethylglukose mit Salpetersäure zur entsprechenden Zuckersäure zu oxydieren, zeigte sich, daß nur eine Carboxylgruppe enthalten sein dürfte, da die Methoxylbestimmung des Methylesters dieser Säure nicht 4 Methoxylgruppen anzeigte, sondern nur annähernd auf 3 Methoxyle schließen ließ. Möglicherweise nimmt eines der methylierten Hydroxyle die Stellung 6 ein. Sicher aber können wir behaupten, daß wir nach der Aufarbeitung der Methylstärke diese Dimethylglukose als die höchstmethylierte Fraktion ansprechen können. Die Aufarbeitung der Fraktion [b], die in eben der gleichen Weise durchgeführt wurde, wie eben bei der Fraktion [a] geschildert, führte schließlich zu einem Methylprodukt von einem Methyloxylgehalt von 24.04% und ergab ebenfalls bei Behandlung mit Alkohol einen festen weißen Rückstand, der frei von Methoxyl war. Fraktion [c] wurde nicht weiter hydrolysiert.

Zusammenfassend läßt sich nun sagen, daß die Methylierung der Stärke mit Diazomethan zu einem Produkt von ungefähr 21% Methoxyl führt. Die Hydrolyse dieses Materials läßt im Hydrolysats Methylzucker finden, von einem maximalen Methoxylgehalt von 29% auf einen Glukoserest; daneben Methylzucker von geringerem Methoxylgehalt und schließlich geringe Spuren, die zirka 1% des Hydrolysats ausmachen, an methoxylfreier Substanz.

Beschreibung der Versuche.

Methylierung der Stärke I.

Die verwendete Stärke war die gewöhnliche, unlösliche Kartoffelstärke. Sie wurde zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

3.5 g dieser Stärke wurden in einer Waschflasche mit zirka 50 cm³ absolutem Äther überschichtet und in diesen das Diazomethan destilliert. Um die Selbstzersetzung des Diazomethans zu Polymethylen möglichst zu verhindern, wurde dieses so dargestellt, daß, nachdem das Nitrosomethylurethan mit methylalkoholischer Kalilauge in einem mit Tropftrichter versehenen Bromierungskolben zersetzt war, das Diazomethan im Stickstoffstrom in absoluten Äther, der mit Eis gekühlt war, destilliert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde das Gas nun neuerdings destilliert und wieder unter Eiskühlung in der Waschflasche kondensiert, in der sich die Stärke befand. Für eine Methylierung kamen 4 cm³ Nitrosomethylurethan in Verwendung, was ungefähr 0.7 g Diazomethan entspricht. Zirka 5 Minuten nach Zugabe zur Stärke trat schwache Stickstoffentwicklung auf, die aber bald wieder abnahm und erst nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser lebhaft einsetzte. Das Diazomethan wurde in obenerwähnter Menge zehnmal zur Stärke zugesetzt. Nach dem zehnten Male war nur noch ganz schwache Reaktion wahrzunehmen. Es wurde noch einmal Diazomethan hinzugefügt. Hiemit wurde die Methylierung abgebrochen. Die Stärke hatte sich in eine zähe Masse umgewandelt. Der Äther wurde dekantiert und hinterließ nach der Destillation eine geringe Menge einer übelriechenden Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde. Das Methylierungsprodukt wurde zweimal mit absolutem Äther gewaschen und hierauf, um etwa vorhandene Polymethylene zu entfernen, zweimal mit wenig warmem Alkohol. Sodann wurde das Produkt mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit absolutem Alkohol digeriert und so in Fraktionen zu zerlegen versucht, um zu sehen, ob diese verschiedenen Fraktionen verschieden oder gleich hoch methylierte Stärke vorstellen, der Alkohol wiederholt dekantiert und erneuert und die alkoholischen Extrakte schließlich vereinigt. Beide Fraktionen, die alkohollösliche und die alkoholunlösliche, wurden in Wasser gelöst, filtriert, im Vakuum zur Trockene eingedampft und getrocknet. Schließlich blieb in beiden Fällen eine glasige Masse zurück. Die Ausbeute der in Alkohol unlöslichen übertraf bei weitem die der in Alkohol löslichen Fraktion; u. zw. erhielten wir auf diese Weise aus 3.5 g Stärke 2.6 g alkoholunlösliche und den Rest als alkohollösliche.

Mit alkoholischer Jodlösung geben die Produkte eine braunrote Färbung. Dieses Ausbeuteverhältnis und die Jodreaktion entsprechen ganz den Angaben Karrers², der

² Helv. chim. acta, III, p. 620 (1920).

mitteilt, daß eine Stärke mit einem Methoxylgehalt von zirka eineinhalb Methoxylgruppen auf ein Stärkemolekül nur eine geringe Ausbeute an alkohollöslicher Substanz gegeben hat; die Jodreaktion sowohl der alkoholl unlöslichen als auch der alkoholl löslichen Fraktion entsprechen den obigen Angaben. Zur Analyse wurde das Material bei 100° im Vakuum getrocknet.

Analysen:

- 22·71% OCH_3 . . . alkohollisch unlösbare Stärke.
23·41% OCH_3 . . . alkohollisch lösbare Stärke.

Methylierung der Stärke II.

Ein zweiter Methylierungsversuch wurde mit 4 g Stärke vorgenommen. Im Falle dieser Methylierung wurde 27mal mit Diazomethan behandelt. Wie die Analysen zeigten, hat sich der Methoxylgehalt trotz der bedeutend längeren Behandlung mit Diazomethan nicht wesentlich geändert. Da, wie Methylierungsversuch 1 zeigte, die alkohollösliche und die alkoholl unlösliche Fraktion in ihrem Methoxylgehalt annähernd übereinstimmen, wurde bei dieser nochmaligen Darstellung der Methylstärke auf eine Zerlegung mit Alkohol verzichtet. Zur Analyse wurde das Produkt im Vakuum bei 100° getrocknet.

Analyse:

- 7·260 mg Substanz gaben 11·824 mg AgJ; gef.: 21·52% OCH_3 .
5·696 mg Substanz gaben 9·208 mg AgJ; gef.: 21·33% OCH_3 .

Berechnet für einen Monomethyläther der Stärke: 17·62% OCH_3 .

Die Methylierung ist demnach über die Monoätherstufe hinausgegangen, läßt sich aber über den oben angegebenen Wert, wie schon aus der Arbeit von L. Schmid, Ber., 1925, p. 1963 hervorgeht, nicht steigern.

Wie schon in der Arbeit l. c. hingewiesen wurde, kann der exakte Beweis für den Grad, bis zu welchem die Methylierung vorgeschritten ist, dadurch erbracht werden, daß das Produkt einem hydrolytischen Abbau unterworfen wird, um aus den Methylzuckern Rückschlüsse ziehen zu können. Es wurden einige Hydrolysierungsversuche unternommen, aber eigentlich läßt erst der letztere, diesbezügliche Versuch einen genaueren Einblick in den Grad der Methylierung erkennen. Die ersten Versuche scheiterten daran, daß wir zu wenig Substanz hatten, (0·30, 0·24 und 1·31 g) um eindeutige Resultate zu erhalten.

Hydrolyse.

Es wurden 4 g einer Methylstärke von einem Methoxylgehalt von 21·5% verwendet. Eine 8%ige Lösung dieser Stärke in 1%iger, methylalkoholischer Salzsäure wurde 46 Stunden im siedenden Wasserbad und 12 Stunden im Ölbad auf 130° am Rückfluß unter starker Kühlung erhitzt. Die Substanz geht nach und nach in Lösung, dabei geht die Farbe von farblos in Gelb

über. Nachdem die Hauptmenge in Lösung gegangen war, beginnt die Lösung zu stoßen; aus diesem Grunde muß man die Lösung von Zeit zu Zeit schütteln; nachdem die oben angegebene Reaktionsdauer erreicht war, wurde die Lösung erkalten gelassen, mit Silbercarbonat neutralisiert und vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert. Die Farbe der Lösung war nach dieser Operation heller geworden. Nun wurde eine kleine Messerspitze Tierkohle hinzugegeben, um kolloidales Silber zu entfernen, vorsichtig, unter zeitweiligem Anwärmen auf dem Wasserbad, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wurde unter leichtem Anwärmen im Vakuum zur Trockene verdampft, 30 Minuten zwischen 40—50° im Vakuum getrocknet und der Rückstand sodann mit trockenem, frisch destilliertem Aceton 4 Stunden lang extrahiert. Die Farbe der acetonischen Lösung ist gelb; es wird ihr die zirka 8—10fache Menge Äther zugesetzt, worauf die Lösung sich milchig trübt; Nach einigen Stunden wird die überstehende Flüssigkeit klar; sie wird abgegossen und im Vakuum zur Trockene verdampft, der Rückstand bei 60° getrocknet.

Analyse:

16.453 mg Substanz gaben 43.953 mg AgJ; gef.: 35.3% OCH_3 .

Hydrolyse zum Zucker.

2.5 g dieses Glukosids wurden mit 50 cm^3 5%iger wässriger Salzsäure ($d = 1.024$) am Wasserbad 4 Stunden bei 80° und dann noch 30 Minuten bei zirka 90—95° behandelt. Die Erfahrung lehrte uns, daß es zweckmäßiger ist, um die Ausbeute nicht durch Bildung von Nebenprodukten zu verschlechtern, entweder nur kurze Zeit bei 100° oder längere Zeit bei tieferer Temperatur zu hydrolysieren. Nunmehr war bis auf eine ganz schwache Trübung alles gelöst und es konnte an die Aufarbeitung geschritten werden. Die salzsaure Lösung wurde mit Silbercarbonat neutralisiert, filtriert, mit heißem Wasser nachgewaschen; sodann wurde zur Lösung etwas Tierkohle zugesetzt, vorsichtig geschüttelt, hierauf filtriert und mit warmem Wasser gut nachgewaschen. Die Lösung wurde dann im Vakuum unter Erwärmen vom Wasser befreit und getrocknet. Sodann wurde 6 Stunden mit absolutem Alkohol extrahiert, durch ein Filter gegossen und der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen. Der Extrakt wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand bei 60° getrocknet. Der Analyse nach konnte das Produkt als eine Dimethylglukose angesprochen werden.

Analyse:

9.714 mg Substanz gaben 21.298 mg AgJ; gef.: 28.96% OCH_3 .

Nach Trocknen im Hochvakuum ergab sich folgender Wert:

5.654 mg Substanz gaben 12.716 mg AgJ; gef.: 29.71% OCH_3 [a_1].

Berechnet für eine Dimethylglukose: 29.81% OCH_3 .

Die Ausbeute betrug 0.6365 g.

Drehung im 0.5-dm-Rohr ergab $\alpha_D + 83.85^\circ$ in Alkohol. Mutarotation trat nicht auf, denn nach zweiwöchentlichem Stehen ergab eine neue Bestimmung für $\alpha_D + 85.07^\circ$.

Darstellung des Dimethylmonocarbonsäureesters³.

1. Säure: 0.56 g der Dimethylglukose wurden am Wasserbad mit 8 cm³ Salpetersäure ($d = 1.2$) bei zirka 80° behandelt, bis braune Dämpfe erscheinen, und dann bei $64-65^\circ$, bis die Reaktion aufhörte. Nun wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und im Vakuum die ganze Flüssigkeit entfernt; es bleibt ein brauner Syrup zurück.

2. Veresterung: Die so erhaltene Säure wurde durch Kochen am Wasserbad mit 25 g 2%iger methylalkoholischer Salzsäure während 6 Stunden unter Rückflußkühlung verestert. Nach dem Erkalten wurde mit Silbercarbonat neutralisiert, filtriert, mit etwas Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert und die Flüssigkeit im Vakuum verdampft. Der bleibende Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde im Vakuum zur Trockene verdampft; es bleibt ein brauner Syrup. Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

Analyse:

6.268 mg Substanz gaben 16.456 mg AgJ; gef.: 34.68% OCH₃.

18.40 mg Substanz gaben 48.054 mg AgJ; gef.: 34.50% OCH₃.

Berechnet für C₉H₁₈O₇: 39.07% OCH₃.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in etwas Wasser gelöst, filtriert, im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand bei 60° getrocknet und hierauf analysiert. Es traten jedoch nur Spuren von AgJ auf.

Das mit Äther ausgefällte Glukosid wurde im Vakuum bei 60° getrocknet. Es bildet einen hellbraunen Syrup.

Analyse:

6.920 mg Substanz gaben 13.210 mg AgJ; gef.: 25.23% OCH₃.

Hydrolyse zum Zucker.

Dieses Glukosid wird mit zirka 30 cm³ 5%iger, wässriger Salzsäure am siedenden Wasserbad behandelt, nach welcher Zeit die Lösung vollständig klar war. Nun wurde mit Silbercarbonat neutralisiert, mit etwas Tierkohle geschüttelt, filtriert und im Vakuum eingeengt. Die Lösung ist tief gelb gefärbt. Nachdem die Substanz trocken war, wurde sie 3 Stunden lang mit absolutem Alkohol extrahiert, durch ein Filter gegossen und mit heißem Alkohol nachgewaschen. Die Lösung wurde im Vakuum verdunstet und der Rückstand bei 60° getrocknet. Er bildet ein hellbraunes Glas.

³ J. of Ch. Soc., 125, 1513—1521.

Analyse:

8.620 mg Substanz gaben 15.688 mg AgJ; gef.: 24.04% OCH_3 } $[\text{b}_1]$.
7.690 mg Substanz gaben 13.778 mg AgJ; gef.: 23.67% OCH_3

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde im Vakuum bei 60° getrocknet. Er bildet ein weißes, nicht syrupöses Produkt. Die Methoxylbestimmung ergab keine Ausscheidung von AgJ.

Der in Aceton unlösliche Anteil des Glukosids wurde 9 Stunden mit absolutem Methylalkohol am Wasserbad behandelt, die Lösung durch ein Filter geschüttet, im Vakuum eingengt und der Rückstand bei 60° getrocknet.

Analyse:

5.642 mg Substanz gaben 8.546 mg AgJ; gef.: 20.01% OCH_3 [c].

Dieses Glukosid zeigte die geringste Ausbeute und konnte auch aus diesem Grunde einer weiteren Hydrolyse nicht unterworfen werden.

Nach der Extraktion mit Methylalkohol blieb ein kleiner Teil ungelöst, der sich aber einer weiteren Untersuchung aus Substanzmangel entzog.

Zum Schlusse soll noch festgestellt werden, daß die größte Ausbeute bei diesem Versuch die Produkte a_1 und b_1 zeigten.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen mit flüssigem Ammoniak an Glykogen

Von

Leopold Schmid, Ernst Ludwig und Käthe Pietsch

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Die Eignung des Inulins, das sich, wie Schmid und Becker¹, ferner Reihlen und Nestle² zeigten, unter dem Einflusse des absolut trockenen, verflüssigten Ammoniaks bis zu Teilchen von der ungefähren Größe 320 auflöst und aus diesen Lösungen in der ursprünglichen Form zurückgewonnen werden kann, scheint nicht ein singulärer Fall im Gebiete der Polysaccharide zu sein. Denn die in vorstehender Arbeit geschilderte Beobachtung, daß sich Glykogen durch flüssiges, absolut trockenes Ammoniak in Lösung bringen läßt, bot uns eine Gelegenheit, die gelösten Teilchen auf ihre Molekulargröße hin zu untersuchen. Da wir die Molekulargewichtsbestimmungen nicht mit einem, sondern mit mehreren Präparaten durchführten, möchten wir eine Beschreibung dieser vorausschicken, da in bezug auf ihre Löslichkeit eine gewisse Differenzierung festzustellen war. Das erste von uns verwendete Material war ein „Glykogen puriss.“ der Firma Schuchardt. Es wies einen Aschengehalt von 0.48% auf und zeigte ein Drehungsvermögen von $\alpha = +175.3^\circ$. Dieses Präparat ging in flüssigem Ammoniak mit Ausnahme eines verschwindend geringen Teiles in Lösung. Es ließ sich aus der Ammoniaklösung leicht ziemlich vollständig zurückgewinnen und ergab bei einer neuerlichen Polarisation in Wasser die Drehung von $\alpha = +171.2^\circ$. Es bewirkte gegenüber Fehlingscher Lösung keine Reduktion. Ein zweites auch von Schuchardt bezogenes Glykogen zeigte eine Drehung von $\alpha = +163^\circ$. Sein Aschengehalt betrug 2.68%. Beim Versuche, es in flüssigem Ammoniak zu lösen, mußten wir wahrnehmen, daß ein so beträchtlicher Teil davon sich als Bodenkörper abschied, daß zunächst an eine Molekulargewichtsbestimmung damit nicht zu denken war. Vor Ausführung der Messungen wurde daher dieses Glykogen durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak in einen löslichen und einen unlöslichen Teil zerlegt. Das nun aus der Lösung regenerierte Produkt, das eine Drehung von $\alpha = +177^\circ$ zeigte, wurde zu den Bestimmungen herangezogen. Ein drittes uns zur Verfügung gestandenes Präparat stammte von Herrn Dozenten Barrent-

¹ Ber., 58 (1968).

² Ber., 59.

scheen, der dieses Glykogen aus Menschenleber bereitet hatte. Auch das ließ ähnlich wie das zweite Schuchardt-Glykogen beim Behandeln mit Ammoniak einen löslichen und einen unlöslichen Teil erkennen. Das wieder aus der Lösung zurückgewonnene Material zeigte $\alpha = +186^\circ$ gegenüber dem ursprünglichen, noch nicht mit Ammoniak behandelten, das eine Drehung von $\alpha = +190^\circ$ aufwies. Fehlingsche Lösung wird von ihm nicht reduziert. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden also mit dem erstbeschriebenen Produkt ausgeführt, ohne daß es vorher zerlegt zu werden brauchte, während vom zweiten und dritten erwähnten Glykogen nur die in Ammoniak löslichen Fraktionen in Untersuchung genommen werden konnten. Da Glykogen ziemlich hygroskopisch ist und gelegentlich des Trocknens bei höheren Temperaturen sich allmählich verfärbt, wurden sämtliche zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung herangezogenen Substanzen bei ungefähr 50° im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Da es bei den Bestimmungen mit Rücksicht auf kleine Einwaagen darauf ankam, auch geringe Temperaturdifferenzen bis zu 0.002° möglichst noch feststellen zu können, so hielten wir uns beim Bau der Apparatur im wesentlichen an die Erfahrungen, welche wir bei der Molekulargewichtsbestimmung des Inulins gesammelt hatten. Zur Temperaturbestimmung diente uns ein Platinwiderstandsthermometer. Die Temperaturdifferenzen wurden an einem Spiegelgalvanometer durch Fernrohrbeobachtung abgelesen. Ein Skalenteil entsprach einem Temperaturunterschied von 0.00157° . Als kryoskopische Konstanten legten wir den Messungen den Wert 13.2 zugrunde.

Die aus den Erniedrigungen ermittelbaren Werte ergaben für alle drei in Untersuchung genommenen Glykogen-Präparate eine Teilchengröße von ungefähr 180 an. Dazu möchten wir aber bemerken, daß wir diese Werte bei Einwaagen von 0.03 bis etwa 0.12 g erhielten. Als besonders bemerkenswert erscheint uns auch die Tatsache, daß unmittelbar nach dem Lösungsvorgang keine oder nur eine verschwindende Gefrierpunkterniedrigung zu beobachten ist. Nach und nach kann man eine Depression feststellen, die bei Einwaagen von ungefähr 0.07 g nach etwa 50 Minuten konstant bleibt. Gelegentlich einer Einwaage von 0.15 g äußerte sich diese Erscheinung in der Weise, daß wohl auch Konstanz in der Depression nach etwa 50 Minuten eingetreten war. Diese Bestimmung ließ auf ein wesentlich höheres Molekulargewicht der Teilchen, die in dieser Lösung vorhanden waren, schließen als auf 180 . Es sollen also die Werte von 180 mit einem gewissen Vorbehalt angeführt werden, solange für das allmähliche Einstellen dieses Wertes keine Begründung angeführt werden kann. Weitere Versuche, die zu dieser Frage Stellung nehmen, sind im Gange.

Nach Vertreiben des Ammoniaks hinterblieb ein Rückstand, der auf Grund seines Drehungsvermögens und seines

Verhaltens gegen Lösungsmittel als Glykogen angesprochen werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Bezüglich der Apparatur, die wir verwendeten, können wir auf die Abbildung und deren Beschreibung in Bd. 58/1970, verweisen. Das benutzte Widerstandsthermometer besaß beim Schmelzpunkt des Ammoniaks einen Widerstand von 17·3 Ohm. Statt der Wheatstoneschen Brücke, wurden Stöpselrheostaten, welche im Verhältnis 1:10 geschaltet waren, verwendet. Die Verbindungsstellen der Kabel waren gelötet. Die Empfindlichkeit des Instrumentes wurde nach der Formel

$$t = 1/0.00572 \cdot r \cdot a$$

berechnet.

t = Anzahl Grade bei 1 Teilstrich der Galvanometerskala;

a = Ausschlag in Skalenteilen bei Widerstandsänderung von V_2 um 1 Ohm, in unserem Falle 190 Teilstriche;

r = Gesamtwiderstand von V_2 577·1;

0·00572 = Temperaturkoeffizient des Platinwiderstandsthermometers bei -75° .

Demnach entspricht der Ausschlag über 1 Teilstrich der Galvanometerskala 0.00157° .

Als Gefriergefäß wurde eine Eprouvette mit erweitertem Hals verwendet. Den Verschluß bildete ein vierfach gebohrter Gummistopfen, in dessen Bohrungen das Thermometer, ein Zu- und ein Ableitungsrohr sich befanden. Das Zuleitungsrohr diente einerseits zum Hereindestillieren des Ammoniaks in das Kältegefäß, anderseits zum Durchleiten eines langsamen, scharf getrockneten Stickstoffstroms, um beim Eintauchen des Gefriergefäßes das Einsaugen von Kohlendioxyd infolge rascher Temperaturschwankung zu unterbinden. Da auf die Reinigung des Lösungsmittels besondere Sorgfalt gelegt werden mußte, hielten wir uns bei seiner Bereitung streng an die bei der Inulinarbeit gesammelten Erfahrungen. Das Ammoniak wurde durch Trockentürme, die der Reihe nach mit Natronkalk, Natriumhydroxyd, Natriumamid und Natriumdraht gefüllt waren, geleitet und so vorgetrocknet. Nach dieser Vorbehandlung wurde es in einem Vorratsgefäß mittels Kohlensäure-Aceton zur Kondensation gebracht und durch etwa einstündiges Stehen über Natrium von den letzten Resten Feuchtigkeit befreit. Nach Abdestillieren vom Natrium und neuerlichem Kondensieren im Gefriergefäß erwies sich das Ammoniak für die Bestimmungen rein genug. Ein Luftmantel zwischen Gefriergefäß und Kältemischung war zu vermeiden, weil die Temperatur der Kältemischung bequem in der Nähe des Ammoniak-

schmelzpunktes zu halten ist. Da das zur Bestimmung verwendete Ammoniak nicht gewogen werden konnte, so wurde ein graduiertes Gefriergefäß benutzt und aus dem Volumen und der Dichte das Gewicht des Ammoniaks ermittelt. Das Einfüllen der Substanz in das Kältegefäß dauerte meist etwa 10 Sekunden. Durch Blindbestimmungen überzeugten wir uns, daß ein Öffnen des Gefäßes von gleicher Dauer auf den Gefrierpunkt des Ammoniaks keinen Einfluß ausübt. Als Testbestimmung wurde das Molekulargewicht vom Acetanilid bestimmt. Einwaage von 0.1176 g Acetanilid bedingte einen Galvanometeraus Schlag von 26 Teilstrichen.

Mol.-Gew. gef.: 147.

Mol.-Gew. ber.: 121.

Die folgende Tabelle gibt die Messungen am Glykogen wieder:

Glykogen- Einwaage	in Ammoniak	Ausschlag am Galvanometer	Mol.-Gew.
<i>g</i>	<i>g</i>	Teile	
0.0545	22.8	16	131
0.0623	26.3	12	169
0.0597	24.5	14	147
0.0655	24.5	13	173
0.0725	25.8	12	197
0.0547	22.9	12	168
0.0682	25.0	12	191

Zur Kenntnis der Rhodanine und verwandter Verbindungen

Von

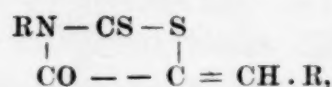
Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule in Graz

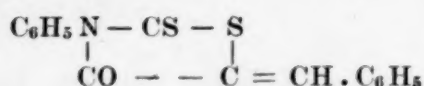
(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Reduktion von Benzalphenylrhodanin; 4-Keto-3-phenyl-5-benzaltetrahydrothiazol.

Die Kondensationsprodukte der Rhodanine mit Aldehyden haben nach der gewöhnlichen Formulierung eine Doppelbindung im Molekül:



es war daher die Möglichkeit gegeben, daß sie bei geeigneter Behandlung Wasserstoff anlagern würden. Der Versuch wurde mit Benzalphenylrhodanin¹



durchgeführt.

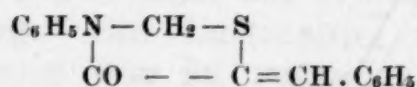
5 g Benzalphenylrhodanin wurden mit Alkohol erwärmt, dazu etwas konz. Salzsäure gegossen, 1.3 g Zinkstaub eingetragen und nun am Rückflußkühler gekocht. Es macht sich bald die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar; es wird abwechselnd Zinkstaub und HCl zugegeben, bis die Flüssigkeit farblos geworden und die SH₂-Entwicklung aufgehört hat. Aus der heiß filtrierte Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten feine Kristallschüppchen in geringer Menge ab. Dieselben sind unlöslich in Wasser, mehr oder minder leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und schmelzen bei 206°.

Analyse:

Gef.: 72.52% C; 5.15% H; 5.56% N; 12.09% S.

Ber.: für C₁₆H₁₃ONS: 71.86% C; 4.89% H; 5.24% N; 12.40% S.

Es zeigt sich also, daß der Schwefel der Thioketogruppe herausgeholt und durch H ersetzt wurde, wodurch ein Thiazol-derivat der Konstitution:



¹ Monatsh. f. Chemie, 24, 505 (1903).

entstanden ist, dem die Bezeichnung 4-Keto-3-phenyl-5-benzal-tetrahydrothiazol zukommt. Nach dem Kochen mit Lauge ergibt die Substanz eine grüne „Thioglykolsäurereaktion“, was auf Bildung von Sulfhydrylzimtsäure schließen läßt und zugleich ein Beweis für die angenommene Konstitution ist. Daß übrigens der S der Thioketogruppe in den Rhodaninen leicht beweglich ist, wurde durch die Versuche von G. Grä n a c h e r¹ mit Anilin und Phenylhydrazin sowie durch meine Versuche über die Oxydation derartiger Verbindungen² bewiesen.

Reduktion von Phenylrhodanin; 4-Keto-3-phenyltetrahydrothiazol.

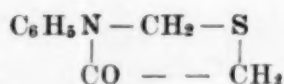
Wird Phenylrhodanin in gleicher Weise in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Zinkstaub behandelt, bis die Lösung farblos geworden ist, dann der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und der Rest mit Wasser versetzt, so fällt eine weiße, harzige Masse aus, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Wasser zentimeterlange, weiße Nadeln bildet, die einen Schmelzpunkt von 115° aufweisen. Der neue Körper ist löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton, auch in Eisessig, daraus in besenartigen Kristallen ausfallend, wenig in Äther.

A n a l y s e:

Gef.: 59.50, 60.33% C; 5.38, 5.42% H; 7.84% N; 18.05% S.

Ber.: für C₉H₉ONS: 60.28% C; 5.06% H; 7.82% N; 17.90% S.

Statt des Zinkstaubes kann man auch amalgamiertes Zinkblech oder Zinnschnitzel verwenden. Dem neuen Körper kommt offenbar die Formel



und die Bezeichnung 4-Keto-3-phenyltetrahydrothiazol zu.

Da die Substanz noch die Gruppe CO—CH₂—S— enthält, ließ sich vermuten, daß dieselbe sich mit Aldehyden kondensieren ließe. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Eisessig mit und ohne Zusatz von Acetanhydrid wurde stets das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Reduktion von *p*-Tolylrhodanin; 4-Keto-3-*p*-tolyltetrahydrothiazol.

Die Reduktion wurde mittels amalgamierten Zinks bewirkt, der Alkohol zum Teile abdestilliert und durch Zusatz von Wasser ein Öl gefällt, das beim Reiben mit dem Glasstabe alsbald erstarrte; das Produkt läßt sich aus Alkohol, weniger

¹ Helvetica chimica acta, 3, 158, 159 (1920).

² Monatsh. f. Chemie, 10, 79 (1889) und 39, 420 (1918).

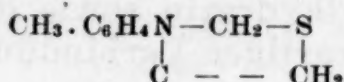
gut aus siedendem Wasser umkristallisieren. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 143°.

Analyse:

Gef.: 62.18% C; 5.45% H; 17.40% N; 16.40% S.

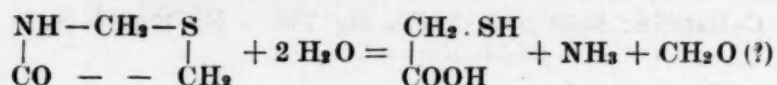
Ber.: für C₁₀H₁₁ONS: 62.12% C; 5.74% H; 17.25% N; 16.60% S.

Die Konstitution ist wohl

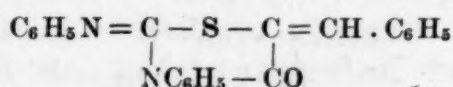


Reduktion von Rhodanin.

Es wurde auch der Versuch gemacht, die Muttersubstanz obiger Thiazolderivate, das Ketotetrahydrothiazol, durch Reduktion von Rhodanin herzustellen. Zur Reduktion in wässriger Lösung wurde amalgamiertes Zinn verwendet, das Zinn durch SH₂ ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt. Aus dem syrupösen Rückstand schieden sich Kristalle aus, die sich als Salmiak erwiesen, während der Syrup reichliche Mengen von Thioglykolsäure enthielt. Es ist also das vermutliche Reduktionsprodukt vielleicht unter dem Einflusse der Salzsäure beim Eindampfen vollständig zu Thioglykolsäure und NH₃ hydrolysiert worden, während der nebenbei wahrscheinlich auftretende Formaldehyd nicht nachgewiesen werden konnte:



Benzaldiphenylthiohydantion.



Diese bisher noch nicht dargestellte Verbindung wird leicht durch Erhitzen der Komponenten Diphenylthiohydantoin (10 g) und Benzaldehyd (4 g) in Eisessig (50 g) erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in feinen, mikroskopischen, weberschiffchenartigen Nadeln ab. Da der Körper selbst in kochendem Alkohol sehr wenig löslich ist, benutzt man zum Umkristallisieren am besten Aceton. Schmelzpunkt 206°; die Ausbeute betrug etwa 86% der Theorie.

Analyse:

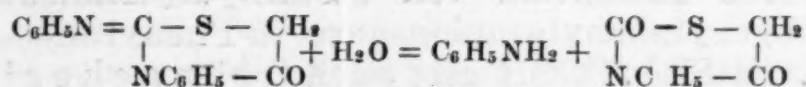
Gef.: 74.34% C; 4.61% H; 7.74% N; 9.86% S.

Ber.: für C₂₂H₁₆ON₂S: 74.11% C; 4.53% H; 7.87% N; 9.00% S.

Nach dem Kochen mit Lauge gibt das Produkt die grüne Eisenreaktion der Sulfhydrylzimtsäure.

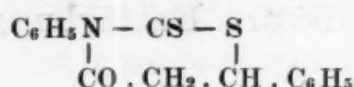
Es wurde auch versucht, das Diphenylthiohydantoin durch Zinn und HCl zu reduzieren, dabei aber nur Phenylsenfö-

glykolid erhalten, es hatte also keine Reduktion, sondern nur Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin stattgefunden:



Das Phenylsenfölglykolid wurde durch die Herstellung der Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd durch Erhitzen der Komponenten mit Eisessig und Natriumacetat¹ oder nach Ruhemann² durch Kondensation mittels Piperidins indentifiziert.

2-Thio keto-3, 6-phenyl-4-ketotetrahydroazthin.



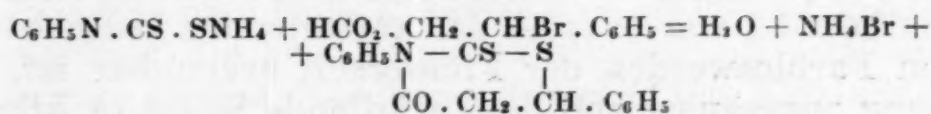
Um Abkömmlinge des Rhodanins ohne Doppelbindung kennenzulernen, wurde die leichter zugängliche β -Bromhydrozimtsäure nach vorheriger Neutralisation mit Natriumbicarbonat auf phenyldithiocarbaminsaures Ammon einwirken gelassen. Das Produkt ergab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schwach gelbliche, lockere, feine Nadeln, die in Wasser unlöslich waren, sehr wenig von Äther, etwas mehr von Aceton, sehr gut von Benzol aufgenommen wurden. Beim Reiben wird die Verbindung stark elektrisch. Schmelzpunkt 122°.

Analyse:

Gef.: 63.99% C; 4.31% H; 4.89% N.

Ber.: 64.16% C; 4.38% H; 4.68% N.

Diese Zahlen führen zur erwarteten Formel der Verbindung, die nach der Gleichung



entstanden ist. Die Bezeichnung stößt hier auf Schwierigkeiten, am besten wird man die Substanz nach Langlet³, 2-Thio keto-3, 6-diphenyltetrahydro-1, 3-azthin benennen.

Kocht man eine Probe mit Lauge eine kurze Zeit, säuert dann mit HCl an, gießt die Flüssigkeit zur Entfernung gleichzeitig gebildeten SH₂ in ein Schälchen aus und prüft nach einiger Zeit mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung und NH₃, so erhält man eine prächtig burgunderrote „Thioglykolsäure-Reaktion“. Es gibt also die beim Kochen mit Lauge abgespaltene β -Sulfhydrylhydrozimtsäure oder β -Sulfhydryl-

¹ Monatsh. f. Chemie, 38, 125 (1917) und 39, 420 (1918).

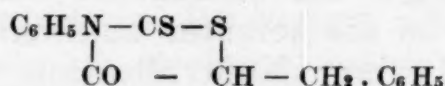
² Journ. of the Chemical society, 45, 117—122; Chem. Zentralbl. 1909, I, 1339.

³ Beilsteins Handbuch, 3. Aufl., Ergänzungsband I, 744.

phenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ mit Eisenchlorid und Ammoniak eine rote Eisenreaktion.

Die durch Reduktion von α -Sulfhydrylzimtsäure erhaltene α -Sulfhydrylphenylpropionsäure (β -Phenylthiomilchsäure) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$ gibt nach Gränacher¹ mit einer Spur von Eisenchlorid und Ammoniak eine rasch vorübergehende kupfervitriolblaue Färbung. Diese Reaktion zeigen die meisten bisher untersuchten Sulfhydrylsäuren und habe ich bereits 1879 bei der Beschreibung der Reaktion der Thio-glykolsäure² darauf hingewiesen. Wird aber zur Flüssigkeit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt, so tritt eine burgunderrote „Thioglykolsäurereaktion“ ein, die beim Schütteln der Flüssigkeit in der Eprouvete unter Sauerstoffaufnahme dunkler wird; nach einiger Zeit tritt unter Bildung einer Disulfidhydrozimtsäure Entfärbung ein.

Benzyl- γ -phenylrhodanin.



Um auch das entsprechende Derivat der α -Bromzimtsäure kennenzulernen, wurde α -Bromzimtsäure aus Benzylmalonsäure bereitet, diese mit Natriumbicarbonat neutralisiert und auf phenyldithiocarbaminsaures Ammon einwirken gelassen. Als Endprodukt konnte aber nur Diphenylthioharnstoff, der durch Zersetzung des Thiocarbamats entstanden war, abgeschieden werden. Es wurde deshalb ein anderer Weg zur Darstellung des Benzylphenylrhodanins versucht, der in der Anlagerung von α -Sulfhydrylhydrozimtsäure an Phenylsenföl besteht. Durch Spaltung von Benzalrhodanin mit Lauge hergestellte α -Sulfhydrylzimtsäure wurde in Natronlauge gelöst und die Lösung mit zweiprozentigem Natriumamalgam reduziert³. Sobald die Reaktion beendet war, was an der auftretenden H-Entwicklung und dem Farbloswerden der Flüssigkeit erkennbar ist, wurde die Lösung angesäuert und die ausfallende Säure in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand wird mit einem kleinen Überschuß von Phenylsenföl mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt wurde, einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt, das unveränderte Senföl mit Wasserdampf übergetrieben, worauf das im Wasser zurückbleibende Öl alsbald zu einen halbfesten Kuchen erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden schwach gelbliche, feine Nadeln erhalten, die bei 118–119° unter vorherigem Sintern schmelzen. Dieselben sind löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, sehr leicht schon in der Kälte in Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser.

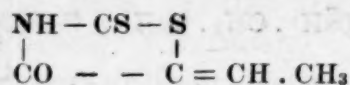
¹ Helvetica chimica acta, 5, 620 (1922).

² Ber. d. d. chem. Gesellsch., 12, 1391 (1879).

³ Gränacher, Helvetica chimica acta, 5, 620 (1922).

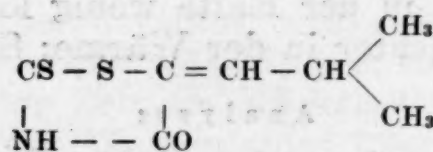
Es wirkt also der Benzaldehyd auf das Thioglykolsäureanilid in derselben Weise ein, wie dies nach den Untersuchungen von Bongartz¹ bei der freien Thioglykolsäure der Fall ist.

Äthylidenrhodanin.



Diese Verbindung wurde von v. Nencki² durch Kondensation von Rhodanin mit Aldehydammoniak in Gegenwart von Salzsäure dargestellt. Ich selbst erhielt die entsprechende Phenylverbindung³ aus Phenylrhodanin und Paraldehyd durch Erhitzen mit Eisessig. Grä n a c h e r⁴ hat die im Titel genannte Verbindung als neu beschrieben, wobei er sich der von mir inaugurierten Methode des Erhitzens in Eisessiglösung bediente. Man erhält den Körper in hellgelben (nicht bräunlichgelben, wie Grä n a c h e r angibt) Schüppchen vom Schmelzpunkt 148° (v. Nencki 147—148°; Grä n a c h e r 143°). Wird eine Probe mit Lauge gekocht, die Lösung angesäuert, mit einem Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung und dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt, so erhält man eine prächtige indigoblaue „Thioglykolsäurereaktion“, die nach einiger Zeit abbläßt, beim Schütteln wiederkehrt, wobei offenbar die primär entstandene α -Sulfhydrylcrotonsäure in die Disulfidcrotonsäure übergeht. Wird die durch Lauge abgespaltene α -Sulfhydrylcrotonsäure durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther aufgenommen, der Ätherrückstand in Lauge gelöst und diese Lösung mit zweiprozentigem Natriumamalgam reduziert, so gibt die erhaltene Lösung von α -Sulfhydrylbuttersäure eine rote „Thioglykolsäurereaktion“. Derselbe Körper entsteht durch Spaltung des seinerzeit beschriebenen Iminocarbaminthiobuttersäureanhydrids⁵ durch Alkalien, wie ich mich durch einen speziellen Versuch überzeugen konnte.

Isobutylidenrhodanin.



¹ Ber. d. d. chem. Ges., 21, 479 (1888).

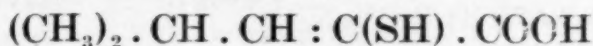
² Ber. d. d. chem. Ges., 17, 2278 (1884); Beilstein, 3. Aufl., I, 1228.

³ Monatsh. f. Chemie, 39, 43 (1918).

⁴ Helvetica chimica acta, 6, 459 (1923); ich halte es nicht für richtig, daß Grä n a c h e r, dem doch bekannt war, daß ich mich mit meinen Schülern schon seit einer Reihe von Jahren mit den Kondensationsprodukten der Rhodanine mit Aldehyden und Ketonen und deren Spaltungsprodukten beschäftigte, eine Reihe solcher Verbindungen nach der von mir eingeführten Methode dargestellt und von mir bereits erhaltene Verbindungen (z. B. die mit Isatin) der Spaltung unterworfen hat, ohne sich vorher mit mir ins Einvernehmen zu setzen.

⁵ Monatsh. f. Chemie, 8, 419 (1887).

Zur Darstellung übergießt man 2 g fein gepulvertes Rhodanin und 2.6 g der Natriumbisulfitverbindung des Isobutylaldehyds mit 60 cm³ Wasser, in dem man zuvor zwei Äquivalente Ätznatron aufgelöst hat; ein Äquivalent dient als Kondensationsmittel, das zweite zum Freimachen des Aldehyds aus seiner Sulfitverbindung. Bald geht alles unter schwacher Erwärmung in Lösung; nach einer halben Stunde säuert man mit Essigsäure an und kristallisiert das ausgeschiedene Kondensationsprodukt aus siedendem Wasser um. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit erst milchig, wie vom kolloidalen Schwefel, worauf sich bald feine, vierseitige Nadeln von schwach gelblicher Farbe abscheiden. Längeres Kochen mit Wasser ist zu vermeiden, weil dadurch anscheinend Zersetzung eintritt. Schmelzpunkt 128°. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig und Aceton, daraus in sechsseitigen Blättchen kristallisierend. Wird die Verbindung mit Lauge gespalten, so tritt nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid und Ammoniak eine prächtig blaue „Thioglykolsäurereaktion“ ein, offenbar von abgespaltenem α -Sulfhydryl- β -isopropylakrylsäure



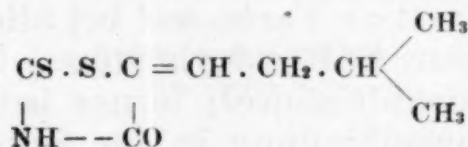
herrührend.

Anal yse:

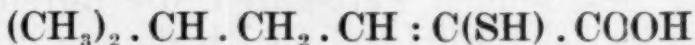
Gef.: 44.97% C; 5.00% H; 7.61% N; 34.46% S.

Ber.: 44.87% C; 4.85% H; 7.48% N; 34.26% S.

Isovalerylenrhodanin.



Dieses bereits von Grä n a c h e r¹ aus Rhodanin und Isovalerianaldehyd durch Erhitzen in Eisessig erhaltene Kondensationsprodukt wird auch leicht nach demselben Verfahren wie die vorstehend beschriebene Verbindung erhalten. Zur Abscheidung fällt man mit Eisessig aus und engt ein, wobei beim Erkalten die neue Verbindung sich besonders an der Oberfläche der Flüssigkeit als Kristallhaut ausscheidet, die unter dem Mikroskop aus flachen, schiefwinkligen Prismen besteht. Schmelzpunkt 83—85°. Auch hier tritt nach der Spaltung mit Lauge eine prächtigblaue Thioglykolsäurereaktion ein, die also einer α -Sulfhydrylisoheptensäure



zukommt.

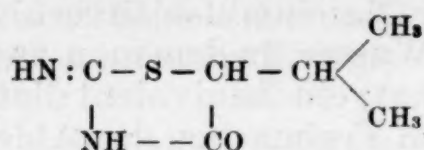
Anal yse:

Gef.: 47.62% C; 5.71% H; 7.00% N.

Ber.: 47.71% C; 5.51% H; 6.96% N.

¹ Helvetica chimica acta, 5, 460 (1923).

Isopropylthiohydantoin.



Man erhält die Verbindung leicht, wenn man α -Bromisovaleriansäure oder deren Ester mit Thioharnstoff in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der Schwärzung durch ammoniakalische Silberlösung erhitzt. Durch Fällen mit Ammoniak werden fettartige Schüppchen erhalten, die aus siedendem Wasser umkristallisiert werden können. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, etwas weniger in Äther und werden aus Aceton in vierseitigen Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 229° nach vorherigem Sintern. Nach dem Kochen mit Lauge tritt eine rotbraune Thioglykolsäurereaktion der α -Sulfhydrylisovaleriansäure ein.

Analyse:

Gef.: 45.68% C; 6.51% H; 17.85% N.

Ber.: 45.52% C; 6.37% H; 17.71% N.

Über die Thioglykolsäurereaktion.

Diese Reaktion wurde zuerst von mir¹ bei der Thioglykolsäure aufgefunden; später wies P. Claesson² nach, daß ähnliche Eisenreaktionen bei allen eine Sulfhydrylgruppe besitzenden Körpern vorhanden sind. Die Reaktion tritt mit roter oder braunroter Farbe auf bei allen Fettsäuren mit α - oder β -Stellung der Sulfhydrylgruppe, bei zweibasischen Säuren (z. B. der Thioäpfelsäure); ferner bei fettaromatischen Säuren, die keine Doppelbindung in der Seitenkette enthalten, also bei allen Säuren des Typus $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{COOH}$, wobei R ein Fettradikal, eine Phenyl- oder substituierte Phenylgruppe oder endlich einen Furylrest³ darstellt.

Bei jenen Säuren, die durch Anlagerung von aromatischen Aldehyden an Rhodanine oder verwandte Körper und darauf folgende Alkalispaltung entstanden sind und daher eine Doppelbindung enthalten nach dem Typus $\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{SH})-\text{COOH}$, wird das Eisen mit prächtig grüner Farbe (smaragd- bis olivengrün) in alkalischer Lösung erhalten, so bei allen untersuchten α -Sulfhydrylzimtsäuren und deren Substitutionsprodukten.

Merkwürdigerweise ist die Eisenreaktion bei den eine Doppelbindung besitzenden Fettsäuren, die durch Anlagerung von Fettaldehyden oder Furfurol an Rhodanine und darauf folgende Alkalihydrolyse entstehen, eine prächtig blaue. Werden diese Säuren reduziert und in gesättigte Säuren übergeführt, so

¹ Ber. d. d. chem. Ges., 12, 1391 (1879).

² Ibidem 14, 411 (1882).

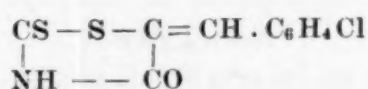
³ Die Reaktion wurde von auch an dem Reduktionsprodukte der Furylsulfhydrylakrylsäure, der Furylthiomilchsäure, nachgewiesen.

tritt die rote Eisenreaktion auf. Es mag daran erinnert werden, daß die seinerzeit von mir und Maly* dargestellte Isonitrosothioglykolsäure auch eine blaue Eisenreaktion, aber in saurer Lösung, gibt.

Die folgende kleine Tabelle soll die wichtigsten bisher bekannten Sulfhydrylsäuren mit ihren Reaktionen zur Anschauung bringen:

Rote Reaktion	Grüne Reaktion	Blaue Reaktion
Thioglykolsäure.	Sulfhydrylzimtsäure ¹¹	Sulfhydrylerotonsäure ¹⁷
α - und β -Thiomilchsäure ¹	Sulfhydryleinamalzimtsäure ¹²	Sulfhydrylisopropylakrylsäure ¹⁸
Cystein ²	Sulfhydrylmethoxyzimtsäure ¹³	Sulfhydrylisoheptensäure ¹⁹
Sulfhydrylbuttersäure ³	Sulfhydrylmethylen-dioxyzimtsäure ¹⁴	Sulfhydrylfurylakrylsäure ²⁰
Sulfhydrylisobuttersäure ⁴	Sulfhydryl- <i>p</i> -oxy- <i>m</i> -methoxyzimtsäure ¹⁴	
Sulfhydrylisovaleriansäure ⁵	Sulfhydryl- <i>o</i> -oxyzimtsäure ¹⁴	
Thioäpfelsäure ⁶	Sulfhydryl- <i>p</i> -aminozimtsäure ³	
Sulfhydrylweinsäure ⁷	Sulfhydryldimethylaminozimtsäure ¹⁴	
Sulfhydrylmaleinsäure ⁸	Sulfhydryl-isopropylzimtsäure ¹⁵	
α - u. β -Sulfhydrylhydrozimtsäure ⁹	Sulfhydryl- <i>p</i> -chlorzimtsäure ¹⁵	
Furylthiomilchsäure ¹⁰	Sulfhydryl- <i>o</i> -chlorzimtsäure ¹⁶	
	Sulfhydryl- <i>p</i> -methylzimtsäure ¹⁵	

o-Chlorbenzal- γ -phenylrhodanin.



Im Anschlusse soll noch über einige Verbindungen berichtet werden, die gelegentlich zur Darstellung gelangten und bisher nicht veröffentlicht wurden.

Die im Titel genannte Verbindung wird leicht durch einstündiges Kochen von Phenylrhodanin mit *o*-Chlorbenzaldehyd

* Ber. d. d. chem. Ges. 13, 691 (1880).

¹ Monatsh. f. Chemie, 6, 836 (1885). ² Jahresbericht f. Tierchemie 1884, 76.

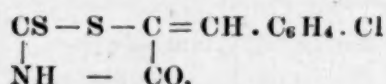
³ Nach eigenen neuen Versuchen. ⁴ Monatsh. f. Chemie, 8, 411 (1817). ⁵ Diese Abhandlung p. 130. ⁶ Monatsh. f. Chemie, 16, 793 (1895). ⁷ Ibid. 18, 57 (1897). ⁸ Ibid. 18, 83 (1897). ⁹ Diese Abhandlung p. 126 u. 127. In neuerer Zeit wurden von Nicolet und Bate, Chem. Zentralbl. 1927, II, 1814, höhere Mercaptosäuren dargestellt, leider fehlt eine Angabe über deren eventuelle Eisenreaktionen. ¹⁰ Diese Abhandlung p. 130. ¹¹ Monatsh. f. Chemie. 10, 81 (1889). ¹² Ibid. 23, 969 (1902). ¹³ Ibid. 32, 18 (1911). ¹⁴ Ibid. 39, 425 ff. (1918). ¹⁵ Ibid. 43, 537 ff. (1922). ¹⁶ Diese Abhandlung p. 132. ¹⁷ Ibid. p. 128. ¹⁸ Ibid. p. 128. ¹⁹ Ibid p. 129. ²⁰ Monatsh. f. Chemie, 39, 434 (1918).

in Eisessiglösung gebildet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wird ein aus feinen, gelben Nadeln bestehendes Pulver erhalten, das in Wasser unlöslich, in Aceton sehr leicht, in Äther und Eisessig in der Kälte wenig löslich ist. Schmelzpunkt 140—141°.

Analyse:

Gef.: 58.10% C; 3.40% H; 10.48% Cl; 19.06% S.

Ber.: 57.89% C; 3.04% H; 10.69% Cl; 19.34% S.

o-Chlorbenzalrhodanin.

Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Rhodanin und *o*-Chlorbenzaldehyd in Eisessiglösung wird beim Erkalten ein braunrotes, aus mikroskopischen flachen Nadeln bestehendes Pulver erhalten, das sich aus Alkohol umkristallisieren läßt; Schmelzpunkt 169°.

Analyse:

Gef.: 47.08% C; 2.80% H; 5.63% N; 13.67% Cl.

Ber.: 46.87% C; 2.37% H; 5.48% N; 13.87% Cl.

 α -Sulfhydryl-*o*-chlorzimtsäure.

Wird das *o*-Chlorbenzalphenylrhodanin mit Barytwasser (5 Äquivalente in zehnprozentiger Lösung) durch eine halbe bis eine Stunde gekocht, so entwickelt sich der Geruch nach Phenylsenföl und die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Färbung an. Salzsäure gibt unter Schwefelwasserstoffentwicklung weiße Flocken, die aus mikroskopisch feinen, kurzen Nadeln bestehen. Umkristallisieren aus Alkohol, Schmelzpunkt 119—120°.

Analyse:

Gef.: 50.20% C; 3.51% H; 16.42% Cl; 15.10% S.

Ber.: 50.33% C; 3.29% H; 16.52% Cl; 14.95% S.

Das *o*-Chlorbenzalphenylrhodanin wird also durch die Hydrolyse in Phenylsenföl und α -Sulfhydryl-*o*-chlorzimtsäure gespalten. Letztere Säure gibt mit Eisenchlorid die smaragdgrüne Reaktion wie die α -Sulfhydrylzimtsäure selbst.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit einer Unterstützung der Akademie der Wissenschaften in Wien aus dem Ertragnisse der Scholz'schen Stiftung ausgeführt, wofür auch an dieser Stelle mein wärmster Dank zum Ausdruck gebracht werden soll.

Schließlich erwächst mir noch die Pflicht, Herrn Hofrat Dr. Friedr. E m i c h meinen Dank abzustatten dafür, daß ich die vorstehenden Versuche in seinem Laboratorium durchführen konnte.

Über *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol

(II. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden mit Phenolen)¹

Von

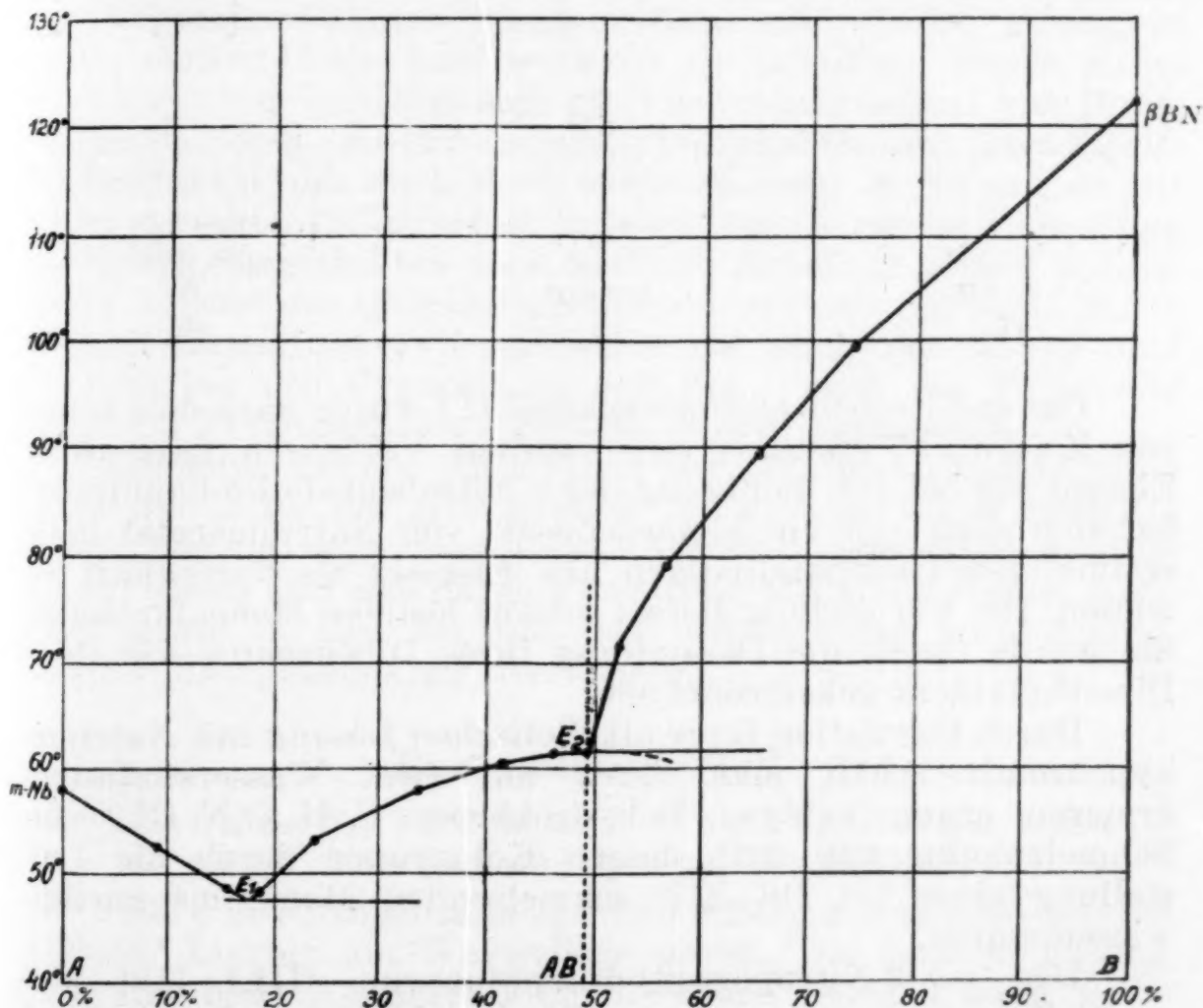
Otto Dischendorfer

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1928)

Durch mäßiges Erwärmen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von *m*-Nitrobenzaldehyd und β -Naphthol in trockenem Zustande oder in nieder siedenden Lösungsmitteln,

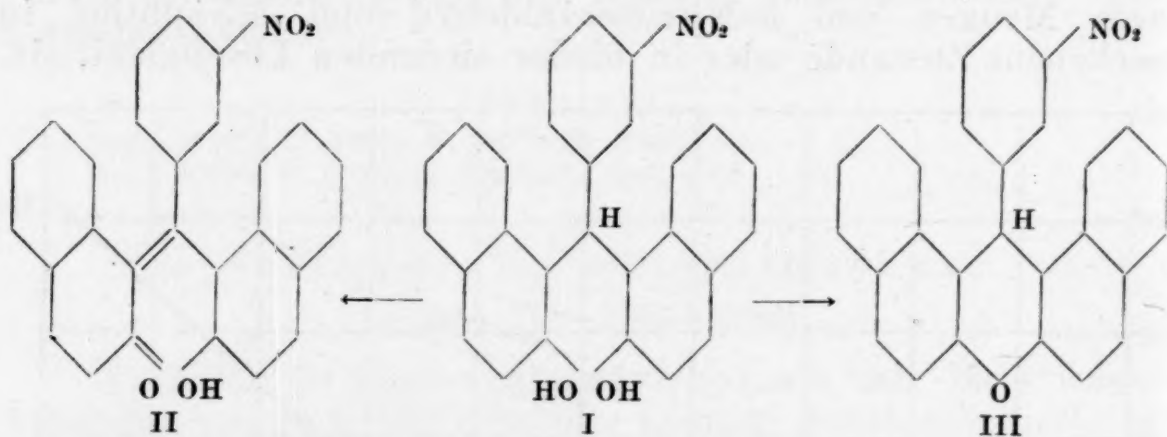


wie Ligroin oder Chloroform, wird ein in gelben Nadeln kristallisierender Körper der Formel $C_{17}H_{13}O_4N$ erhalten, der als Additionsprodukt oder als nach Art der Halbacetale gebaute Verbindung der beiden Komponenten aufzufassen ist.

¹ 1. Mitteilung, Mon. 48 (1927), 543.

Das untersuchte Schmelzdiagramm des Systems *m*-Nitrobenzaldehyd- β -Naphthol bestätigte die Existenz dieser Verbindung. Die Schmelzkurve derselben ist sehr flach, was darauf schließen läßt, daß sie schon unter ihrer eigentlichen Schmelztemperatur zu einem ansehnlichen Betrage in ihre Komponenten zerfallen ist. Das eine Eutektikum der Kurve liegt bei $47\frac{1}{2}^{\circ}$ und wird erreicht durch Mischen von $17\frac{1}{2}\%$ β -Naphthol und $82\frac{1}{2}\%$ *m*-Nitrobenzaldehyd, das zweite liegt bei $61\frac{1}{2}^{\circ}$ und setzt sich aus 47% β -Naphthol und 53% *m*-Nitrobenzaldehyd zusammen. Das Maximum der Verbindungskurve wird von der Schmelzkurve des β -Naphthols getroffen, was der verhältnismäßig großen Schmelzpunktdifferenz von 64° der beiden Komponenten zuzuschreiben ist.

In ihren farblosen Lösungen ist die Verbindung zweifellos stark dissoziiert.



Das *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol (I.) wurde nach dem schon von Zenoni² erstmals angewandten Verfahren dargestellt. Ebenso wie bei der Reinigung des *o*-Nitrobenzal-di- β -naphthols³ hat sich auch hier ein kleiner Zusatz von Natriumacetat beim erstmaligen Umkristallisieren aus Eisessig als vorteilhaft erwiesen. Die Verbindung liefert schwer lösliche Monoalkalisalze. Sie wurde durch die Darstellung ihres Dibenzoates wie ihres Dimethyläthers gekennzeichnet.

Durch Oxydation ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumhypobromit erhält man einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren orangefarbenen Dehydrokörper $C_{27}H_{17}O_4N$ (II.) vom Schmelzpunkte $221-222^{\circ}$, dessen Ketogruppe durch die Darstellung eines bei $216-217^{\circ}$ schmelzenden Monoxims nachgewiesen wurde.

Das *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran (III.) läßt sich nach Zenoni aus dem *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol durch Wasserabspaltung gewinnen. Einfacher ist aber die Darstellung durch Wasserentziehung aus einem Gemisch von einem Mol *m*-Nitrobenzaldehyd und zwei Molen β -Naphthol, wobei die

² Gazz. chim. 23, II, 217.

³ O. Dischendorfer, Mon. 48 (1927), 543.

Kondensation zum offenen Körper und der Ringschluß zum Pyran in einer einzigen Operation vor sich gehen.

Die Oxydation des Pyrans zum entsprechenden Pyranole, dem *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranole, kann durch konzentrierte Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur vorgenommen werden. Besser oxydiert man aber mit Braunstein und Salzsäure in Eisessiglösung, wobei der gewünschte Körper sich leicht in Form des prachtvoll rot gefärbten Eisenchloriddoppelsalzes des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids abscheiden läßt. Letzteres liefert durch Zerlegung mit wäßrigem Aceton das freie Pyranol vom Schmelzpunkt 286—287°⁴.

Durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in eine mit etwas Acetylchlorid versetzte Chloroformlösung des Pyranols erhält man das *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid in prachtvollen roten Blättern. Sehr bemerkenswert ist die außerordentlich hohe Empfindlichkeit dieses Körpers gegen Feuchtigkeit; schon nach einigen Minuten verbleicht er an der Luft beträchtlich. Da er zudem auch beim Trocknen im Vakuumexsikkator langsam Salzsäure abgibt, gelang es nicht, einwandfreie Analysenwerte zu erhalten. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Verbindung scharf von ihrem Isomeren, dem *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid, das auch nach wochenlangem Aufbewahren nur einen geringen Chlorverlust aufwies. Durch rasche Umsetzung der frisch dargestellten noch feuchten Substanz gelang es aber leicht, sowohl das Quecksilberchloriddoppelsalz des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids als auch den Äthyl- und Methyläther des Pyranols zu erhalten; auch ein Perbromid sowie ein Perchlorat des Pyranols wurden dargestellt.

Längeres Kochen des Pyrans mit Zink und Eisessig führt unter Reduktion der Nitrogruppe und gleichzeitigem Eintritte einer Acetylgruppe zum *ms*-(3-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran; dieses läßt sich durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge glatt in das bei 242—243° schmelzende *ms*-(3-Aminophenyl)-dinaphthopyran überführen.

Experimenteller Teil.

Verbindung von 1 Mol β -Naphthol und 1 Mol *m*-Nitrobenzaldehyd ($C_{17}H_{13}O_4N$).

0.302 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 0.288 g β -Naphthol werden in 30 cm³ Ligroin am Wasserbade gelöst. Die farblose Lösung trübt sich beim Abkühlen allmählich und scheidet feine gelbe Nadelchen aus. Diese geben nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 61½° eine trübe Schmelze, die sich erst bei 66° völlig klärt. Auch wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin

⁴ Wie die Analyse zeigte, wurde nicht der Äther des Pyranols, sondern das Pyranol selbst erhalten. Vgl. O. Dischendorfer, Mon. 48 (1927), 543; A. Werner, Ber. 34 (1901), 3304.

bringt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es scheiden sich nämlich stets neben den gelben Nadeln mehr minder große Mengen von Naphtholblättchen ab; erst wenn man die letzteren bei grober Kristallisation mittels einer Lupe ausliest und entfernt, erhält man den Schmelzpunkt der Verbindung mit genau $61\frac{1}{2}^{\circ}$. Derselbe Schmelzpunkt wird sofort erreicht, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten bei 70° zusammenschmilzt; beim Abkühlen der Schmelze erscheinen die gelben Nadeln dann rasch.

Sie lösen sich in den meisten Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur leicht, aus wenig Eisessig werden sie mit Wasser bei längerem Stehen wieder abgeschieden. Die leicht flüchtigen Lösungsmittel, wie Aceton, Chloroform und Alkohol, hinterlassen sie erst beim Abdunsten. Die Lösungen sind farblos, die Verbindung ist daher in ihren Lösungen sicherlich zum größten Teile dissoziiert. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß sich aus ein und derselben Ligroinlösung bei Abwesenheit von Kristallkeimen der Verbindung zuweilen nur farblose Naphtholblättchen abscheiden, ein anderes Mal nach gelindem Erwärmen die gelben Nadeln der Verbindung.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet⁵.

3.600 mg Substanz gaben 9.175 mg CO_2 und 1.450 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$: C 69.13, H 4.44%;

gef.: C 69.51, H 4.51%.

Schmelzdiagramm β -Naphthol-*m*-Nitrobenzaldehyd.

Das zur Ermittlung der Schmelzkurve⁶ verwendete Verfahren schließt sich im wesentlichen an die von Rast⁷ zur Mikromolekulargewichtsbestimmung benutzte Methode an. Das jeweilige Gemisch (Gesamtsubstanzmenge 0.02 g) befand sich in einem einseitig zugeschmolzenen verkorkten Röhrchen und wurde durch ungefähr zehn Sekunden in ein auf 120° erhitztes Schwefelsäurebad getaucht. Die klare gelbe Schmelze scheidet beim Herausnehmen alsbald Kristalle aus und erstarrt schließlich gänzlich. Sie wird nach dem Herausstoßen durchgemischt und in niedriger (höchstens 1 mm hoher) Schicht⁸ in die Schmelzröhrchen gebracht. Das Schmelzen erfolgt am besten in einem in Schwefelsäure getauchten Luftbade (Epruvette in einem Rundkölbchen). Die Ablesung nimmt man mit einem Fernrohr vor. Es wurden je drei Schmelzpunkte gemacht. Das Entstehen einer trüben Schmelze zeigt die Erreichung der Tem-

⁵ Diese und die folgenden Analysen verdanken wir dem Mikroanalytiker unseres Institutes Herrn Dr. Hauser.

⁶ Siehe theoretischer Teil.

⁷ Ber. 55 (1922), 1051; vgl. auch O. Dischendorfer, Mon. 46 (1925), 399.

⁸ In höherer Schicht erfolgt leicht Entmischung durch Sinken der in der Schmelze schwebenden Kristalle und durch Aufsteigen von Luftblasen.

peratur des zunächst gelegenen Eutektikums an, während die Klärungspunkte als Schmelzpunkte in die Kurve aufgenommen sind.

β -Naphthol %	<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd %	Unkorr. Klärungs- (Sinterungs-) Temperatur Grad
0	100	58
9.0	91.0	52.5
15.4	84.6	(47.5) 49
18.4	81.6	48
23.9	76.1	(47.5) 53
33.5	66.5	(47.5) 58
41.0	51.0	60.5
46.0	54.0	61.5
48.8 (Verbindung)	51.2	61.5
51.7	48.3	(61.5) 71.5
56.7	43.3	(61.5) 79.5
65.0	35.0	(61.5) 89.5
73.7	26.3	99.5
100	0	122

3- Nitrobenzal-di- β -naphthol ($C_{27}H_{19}O_4N$).

Die Darstellung der Verbindung erfolgte im wesentlichen nach den von Zenoni⁹ gemachten Angaben: 9 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 16.8 g β -Naphthol wurden in 180 cm³ Eisessig gelöst; nach dem völligen Erkalten wurden 18 cm³ konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Als bald beginnen sich Kristalle auszuscheiden, die nach eintägigem Stehen abfiltriert und mit Eisessig und viel Wasser gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus der ungefähr fünfunddreißigfachen Menge siedenden Eisessigs (vorteilhaft mit etwas Natriumacetatzusatz) erhält man schwach gelblich gefärbte Nadelchen, die nach kurzem Sintern bei 184° schmelzen. Ausbeute 20 g (rund 80% der Theorie).

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, leicht auch in Pyridin und Alkohol, wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Ligroin ist sie fast unlöslich. Verdünnte Laugen lösen beim Erwärmen gelb, beim Abkühlen kommen Blättchen heraus (siehe unten), in konzentrierten Laugen entstehen rotbraune, unlösliche, weiche Massen. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte langsam mit hellroter Farbe, die beim Erwärmen kirsch- bis braunrot wird. Konzentrierte Salpetersäure löst in der Wärme gelb.

⁹ Gazz. chim. 23, II, 217.

Mono-Natriumsalz des 3-Nitrobenzal-di- β -naphthols ($C_{27}H_{18}O_4NNa$).

0.5 g 3-Nitrobenzal-di- β -naphthol werden in 100 cm^3 sechsprozentiger Natronlauge heiß gelöst. Aus der hellgelben Lösung kommen beim Erkalten sehr dünne, seidig glänzende, hellgelbe Blättchen heraus, die sich nur schwierig auf einem Hartfilter absaugen oder auf Ton abpressen lassen und dann eine orangefarbene, zusammengebackene, kristalline Masse bilden. Man kann sie aus Äther umkristallisieren. Die Kristalle enthalten bis zu 10% Wasser, das erst bei längerem Vakuumtrocknen bei 100° abgegeben wird; an der Luft ziehen sie alsbald wieder Feuchtigkeit an.

1.918 mg Substanz gaben 0.310 mg Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{27}H_{18}O_4NNa$: Na 5.19%;
gef.: 5.23%.

Eine analoge Verbindung entsteht bei Verwendung von Kalilauge.

Dibenzoat des 3-Nitrobenzal-di- β -naphthols ($C_{41}H_{27}O_6N$).

1 g 3-Nitrobenzal-di- β -naphthol wurde in einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 500 cm^3 Wasser lauwarm größtenteils gelöst und nach Schotten-Baumann mit 10 cm^3 Benzoylchlorid geschüttelt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton erhält man farblose warzenförmige Kristalldrusen, die bei 193—194° schmelzen. Sie lösen sich leicht in siedendem Benzol, Aceton und Chloroform; aus siedendem Eisessig erhält man auf Wasserzusatz mikroskopische Nadelbüschel. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen mit roter Farbe.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

4.897 mg Substanz gaben 14.06 mg CO_2 und 1.995 mg H_2O .

Ber. für $C_{41}H_{27}O_6N$: C 78.19, H 4.33%;
gef.: C 78.30, H 4.55%.

Dimethyläther des 3-Nitrobenzal-di- β -naphthols ($C_{29}H_{23}NO_4$).

1 g *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol wird in 100 cm^3 sechsprozentiger Natronlauge heiß gelöst und allmählich am Wasserbade mit 5 cm^3 Dimethylsulfat versetzt. Da sich trotz mehrstündigem Erhitzen beim Stehen über Nacht neben hellbraunen Klumpen noch die typischen Kristalle der Natriumverbindung des Ausgangskörpers ausgeschieden hatten, wurde mit 20 cm^3 Natronlauge und 1 cm^3 Dimethylsulfat nachmethyliert. Nach den Abkühlen wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Eisessig unter Wasserzusatz umkristallisiert. Die schwach gelblichen Kristalle schmelzen nach kurzem Sintern bei 216°.

Die Substanz löst sich schwer in Ligroin, Äther und Alkohol, gut in siedendem Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Aus letzterem kommt sie beim Eindunsten in sechseckigen Platten bis flachen Stäbchen heraus. In Pyridin, Aceton, Chloroform und Benzol löst sie sich leicht, in konzentrierter Schwefelsäure kalt nur wenig mit rosenroter, beim Erhitzen mit dunkelroter Farbe.

4.305 mg Substanz gaben 12.22 mg CO₂ und 1.960 mg H₂O.

Ber. für C₂₉H₂₃NO₄: C 77.17, H 5.16%;

gef.: C 77.42, H 5.09%.

Dehydro-3-nitrobenzal-di- β -naphthol
(C₂₇H₁₇NO₄).

5 g *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol wurden in 75 cm³ Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 75 cm³ 10%iger wäßriger Natronlauge und so lange mit Bromwasser versetzt, als noch ein gelber Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde abgesaugt, getrocknet und mehrmals aus Eisessig und wäßrigem Aceton umkristallisiert. Ausbeute 76% der Theorie. Die so erhaltenen sechsseitig-prismatischen Stäbchen haben abgeschrägte Enden, sind orangefarbig und schmelzen konstant bei 221–222°.

Wäßrige Lauge löst den Körper nicht, wohl aber alkoholische. Er löst sich nicht in Äther und Ligroin, sehr schwer in siedendem Alkohol, etwas in Schwefelkohlenstoff, leicht in siedendem Aceton, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Pyridin und Chloroform. Aus wäßrigem Pyridin erhält man aus Spießen aufgebaute Drusen, aus wäßrigem Aceton und Eisessig kurze Stäbchen.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

4.775 mg Substanz gaben 13.50 mg CO₂ und 1.72 mg H₂O.

4.183 mg „ „ 0.137 cm³ N (731 mm, 23°).

Ber. für C₂₇H₁₇NO₄: C 77.30, H 4.09, N 3.34%;

gef.: C 77.11, H 4.03, N 3.63%.

Oxim des Dehydro-3-nitrobenzal-di- β -naphthols
(C₂₇H₁₈N₂O₄).

0.5 g Dehydro-3-nitrobenzal-di- β -naphthol werden in 120 cm³ Methylalkohol am Wasserbade gelöst und mit einer Lösung von 0.09 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.1 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser versetzt. Während des dreistündigen Kochens scheiden sich aus der klaren, hellgelben Lösung allmählich spießförmige bis dicktafelige Kristalle vom Umrisse eines spitzen Rhombus aus. Sie schmelzen nach dem Umkristallisieren aus viel Alkohol bei 216–217° unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Der Körper ist fast unlöslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Benzol, etwas besser in siedendem Alkohol; er löst sich leicht in siedendem Eisessig und Aceton,

sehr leicht in Pyridin. Aus den letztgenannten Lösungsmitteln fallen auf Wasserzusatz Kristalle aus. In Lauge ist der Körper unlöslich, in kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde zwei Stunden bei 105° getrocknet:

3.304 mg Substanz gaben 0.187 cm³ N (734 mm, 22°).

Ber. für C₂₇H₁₈N₂O₄: N 6.45%;

gef.: N 6.33%.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran, (9-[3-Nitrophenyl]-1.2-7.8-dibenzxanthen), (C₂₇H₁₇O₃N).

Diese zuerst nach Zenoni¹⁰ dargestellte und kurz beschriebene Verbindung kann auf folgende Weisen erhalten werden:

I. 10 g *m*-Nitrobenzal-di- β -naphthol werden in 400 cm³ Eisessig gelöst, in der Siedehitze mit einem Gemische von 80 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 80 cm³ Eisessig versetzt und eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Die aus der dunkelroten Lösung beim Erkalten ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus der ungefähr hundertfachen Menge Eisessig oder aus einem Aceton-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Sehr schwach gelbe, große Blätter vom Schmelzpunkte 223—224°.

II. Man kann die Verbindung auch in einer Operation herstellen, wobei beträchtlich an Lösungsmitteln gespart wird: 4.5 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 8.4 g β -Naphthol werden in 50 cm³ Eisessig am Wasserbad gelöst. Zur ungefähr 50° warmen Lösung wird unter Schwenken in einigen Minuten ein Gemisch von 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 10 cm³ Eisessig hinzugegeben. Nach einstündigem Belassen in der Wärme wird über Nacht stehen gelassen, abgesaugt, gewaschen und aus Benzol, besser noch aus wäßrigem Aceton oder Pyridin umkristallisiert.

Der Körper ist fast unlöslich in Ligroin und Äther; er löst sich sehr schwer in siedendem Alkohol, etwas besser in Eisessig, leicht in heißem Aceton, Essigester und Benzol, schon in der Kälte beträchtlich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst bei Wasserbadtemperatur allmählich mit tiefroter Farbe (Oxydation zum Pyranol), Salpetersäure löst ebenfalls beim Sieden langsam.

3.920 mg Substanz gaben 11.540 mg CO₂ und 1.573 mg H₂O.

3.762 mg „ „ 11.061 mg CO₂ „ 1.405 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₇O₃N: C 80.37, H 4.25%;

gef.: C 80.29, 80.19, H 4.49, 4.18%.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol (9-[3-Nitrophenyl]-1.2-7.8-dibenzxanthydrol) (C₂₇H₁₇NO₄).

Wie das *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran läßt¹¹ sich auch das *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran durch Erhitzen

¹⁰ Gazz. chim. 23, II, 217.

¹¹ O. Dischendorfer, Mon. 48 (1927), 543.

mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbade zum sauren Sulfate des entsprechenden Pyranols oxydieren.

Viel leichter gewinnt man aber auch hier das Pyranol über das Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids.

1 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wird in 120 cm³ siedendem Eisessig gelöst, zu der etwas abgekühlten Lösung werden 5 cm³ konzentrierte Salzsäure und 0.6 g gepulverter Braunstein hinzugefügt. Nach ungefähr zwanzig Minuten währendem Erhitzen am Drahtnetze wird die tiefrote Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter gegossen und mit 10 g festem Eisenchlorid versetzt. Es fallen alsbald hellrote Kristalle aus, die abgesaugt und mit Eisessig gewaschen werden. Aus sehr viel siedendem Eisessig erhält man intensiv rote metallisch glänzende Blättchen, die nach kurzem Sintern bei 264° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, wird aber bei Zimmertemperatur durch längeres Stehen, beim Kochen in einigen Sekunden unter Entfärbung in das Pyranol umgesetzt. In Ligroin und Benzol ist sie unlöslich, in siedendem Chloroform und Eisessig wenig löslich zu orangeroten Flüssigkeiten; Aceton und Essigsäureanhydrid lösen schon in der Kälte unter Rotfärbung, die schon nach einigen Sekunden zu einem schwachen Gelb verblaßt. Pyridin und Essigester lösen sofort mit nur lichtgelber Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

2.752 mg Substanz gaben 0.380 mg Fe₂O₃.

4.489 mg „ „ 0.602 mg Fe₂O₃ und 4.24 mg AgCl.

Ber. für C₂₇H₁₆NO₃Cl · FeCl₃: Fe 9.31, Cl 23.65%;

gef.: Fe 9.66, 9.38, Cl 23.37%.

Eine kleine Menge des Eisenchloriddoppelsalzes wird in Aceton gelöst. Auf Wasserzusatz scheiden sich alsbald blaßgelbe Blättchen bis flache Stäbchen ab. Diese schmelzen nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton und Eisessig beim Einfahren in ein vorgeheiztes Bad unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung bei 286—287°.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Chloroform. Aus beiden Lösungsmitteln kristallisiert sie in Nadeln. Eisessig löst erst in der Siedehitze etwas mit rotgelber Farbe, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und insbesondere Pyridin schon in der Kälte leicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man gelbrote Lösungen.

3.695 mg Substanz gaben 10.440 mg CO₂ und 1.435 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₇NO₄: C 77.30, H 4.09%;

gef.: C 77.06, H 4.28%.

ms - (3 - Nitrophenyl) - dinaphthopyrylium-
chlorid-Hydrochlorid ($C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HCl$).

In eine mit 2 cm^3 Acetylchlorid versetzte Lösung von 1.2 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol in 50 cm^3 Chloroform wird bei Zimmertemperatur trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus der dunkelroten Lösung scheiden sich nach langem Einleiten nur zögernd rote, grünmetallischglänzende Blätter ab. Dieselben sind außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit, sie verbleichen schon beim Absaugen durch den Wasserdampf der Luft in zwei bis drei Minuten merklich. Die gewöhnlichen Lösungsmittel entfärben und zersetzen die Substanz sämtlich sehr rasch mit oder ohne Lösung. Etwas weniger rasch scheint der Zerfall im Vakuumexsikkator vor sich zu gehen. Aber auf jeden Fall sind die nach dem sorgfältigen Trocknen der Substanz erhaltenen Chlorwerte recht schwankend und immer viel zu tief, z. B. 9.03 und 10.62% gegen 14.96% Cl, wie sie die zweifellos vorliegende, aber sehr zersetzliche Substanz der Formel $C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HCl$ theoretisch fordert. Für die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurde das rasch abgesaugte Produkt verwendet. Das getrocknete Produkt zersetzt sich beim Erhitzen allmählich, es wird bei ungefähr 255° dunkler und schmilzt sehr unscharf bei 281° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung.

ms - (3 - Nitrophenyl) - dinaphthopyrylium-
chlorid-Mercurichlorid ($C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HgCl_2$).

In eine Suspension von 1 g fein gepulvertem reinstem Mercurichlorid in 50 cm^3 Aceton pro analysi werden unter Umschwenken 0.2 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid eingetragen. Es fällt sofort ein leuchtendrotes, mikrokristallinisches Pulver aus, das abgesaugt, zur Entfernung des überschüssigen Sublimates mehrmals mit kaltem Äther gewaschen und bei 110° getrocknet wird. Es sintert bei ungefähr 270° allmählich unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 286° unter schwacher Gasentwicklung.

Kaltes Wasser greift die Krystalle nur träge an, in heißem färben sie sich schnell blaßrosa. In konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen rotgelbe bis rote Lösungen; Natronlauge und Ammoniak färben ohne zu lösen innerhalb von fünf Minuten dunkelbraun, Schwefelammon sofort schwarz. In Äther, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist der Körper fast unlöslich; Aceton, Alkohol und Eisessig lösen auch in der Siedehitze wenig, letzterer mit schwach rötlicher Farbe. Pyridin löst kalt leicht und farblos, Anilin mit rotgelber Farbe.

8.664 mg Substanz gaben 5.142 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3Cl \cdot HgCl_2$: Cl 15.00%;
gef.: Cl 14.68%.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperbromid ($C_{27}H_{16}O_3NBr \cdot Br_2$).

0.2 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 30 cm³ siedendem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten wird 1 cm³ konzentrierter Bromwasserstoffsäure und ein Überschuß einer Bromeisessiglösung zugesetzt. Die sofort ausfallenden roten mikroskopischen Nadelchen werden abgesaugt und bei Zimmertemperatur im Vakuum über Ätzkalk getrocknet; sie geben bei 225° unter Gasentwicklung eine dunkelrote Schmelze.

Die Substanz riecht zufolge einer langsamen Zersetzung stets nach Brom. In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist sie fast unlöslich. Chloroform löst langsam mit rötlicher, Aceton mit rotgelber, bald verschwindender Farbe. Alkohol und Eisessig geben in der Siedehitze gelbe Lösungen, Pyridin und Anilin lösen kalt sehr leicht mit hellgelber Farbe. Wasser und Alkalien entfärben bei längerem Kochen ohne zu lösen, Ammoniak schon in der Kälte. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht unter Rotfärbung.

3.959 mg Substanz gaben 3.431 mg AgBr.

Ber. für $C_{27}H_{16}O_3NBr \cdot Br_2$: Br 37.35%;
gef.: Br 36.88%.

ms-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperchlorat ($C_{27}H_{16}NO_3ClO_4$).

Eine Lösung von 0.1 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol in 10 cm³ Eisessig wurde bei Zimmertemperatur mit einigen Tropfen 20%iger Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der orangefarbenen Lösung fallen sofort braunstichig rote, mikroskopische Nadelchen aus, die abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und bei 100° getrocknet werden. Die Substanz sintert oberhalb 295° allmählich unter Dunkelfärbung und schmilzt mit starker Gasentwicklung bei 307°. Bei schnellem Erhitzen explodiert sie.

In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol ist der Körper unlöslich; er löst sich langsam in Alkohol und Aceton unter Entfärbung, besser in heißem Eisessig. Pyridin löst und entfärbt sehr rasch, Wasser entfärbt in der Kälte langsam, in der Siedehitze in einigen Sekunden, Ammoniak schon bei Zimmertemperatur. Verdünntes Alkali zersetzt erst beim Kochen. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde nach der Mikrobombenmethode analysiert.

4.433 mg Substanz gaben 1.295 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3ClO_4$: Cl 7.07%;
gef.: Cl 7.23%.

Äthyläther des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols ($C_{29}H_{21}NO_4$).

Eine kleine Menge *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid wurde mit der ungefähr 200fachen Menge

absoluten Alkohols durch eine Stunde am Wasserbade gekocht. Nach dem Filtrieren und Einengen erhält man farblose Stäbchen; diese schmelzen nach dem Umkristallisieren aus wäbrigem Aceton bei 266—267° ohne Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit.

Der Körper ist fast unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig; in kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton und Pyridin löst er sich leicht. Die beiden letzten Lösungsmittel lassen auf Wasserzusatz kurze Stäbchen ausfallen. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man beim Abdunsten strahlige Nadelbüschel. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiver roter Farbe. In konzentrierter Salzsäure und kalter Salpetersäure ist sie unlöslich, in heißer wird sie intensiv rot.

4.355 mg Substanz gaben 12.455 mg CO₂ und 1.840 mg H₂O.

5.151 mg „ „ 2.48 mg AgJ.

3.549 mg „ „ 1.71 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₂₁NO₄: C 77.82, H 4.73, OC₂H₅ 10.07%;

gef.: C 78.00, H 4.72, OC₂H₅ 9.24%.

Die Verbindung läßt sich auch aus dem vorhin beschriebenen Eisenchloriddoppelsalze durch zweistündiges Kochen mit Alkohol und mehrmaliges Umkristallisieren gewinnen.

Methyläther des *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyrans (C₂₈H₁₉NO₄).

Der Methyläther wurde nach derselben Methode wie der Äthyläther dargestellt. Er schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus wäbrigem Aceton bei 256—257°. Die Lösungseigenschaften sind dieselben wie die des Äthylkörpers.

4.579 mg Substanz gaben 13.050 mg CO₂ und 1.840 mg H₂O.

2.903 mg „ „ 1.42 mg AgJ.

4.403 mg „ „ 2.17 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₁₉NO₄: C 77.57, H 4.42, OCH₃ 7.16%;

gef.: C 77.73, H 4.49, OCH₃ 7.18, 6.98%.

ms-(3-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran (C₂₉H₂₁NO₂).

3 g *ms*-(3-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wurden in 200 cm³ siedendem Eisessig gelöst und 8 Stunden am Drahtnetze gekocht, wobei 20 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt wurden. Die Lösung wird erst rot, dann hellgelb, wobei ein zuerst gebildeter Niederschlag sich wieder auflöst. Sie wird heiß filtriert. Die mit Wasser gefällte Substanz wird bei 100° getrocknet und aus siedendem Benzol unter Einengen umkristallisiert. Man erhält so mikroskopische weiße Nadelchen. Diese werden einmal aus Chloroform und zweimal aus wäbrigem Aceton umkristallisiert. Die aus letzterem Lösungsmittel erhaltenen farblosen, dünnen, glänzenden Blättchen sintern bei ungefähr 140 bis

150°, werden aber bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmelzen erst bei 246—247°.

Die im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknete Substanz enthält noch ein halbes Mol Aceton, das sich bei 100° nicht vollständig, leicht aber durch Erhitzen auf 130° im Vakuum entfernen läßt. Die Anwesenheit von Aceton läßt sich leicht durch Einleiten der hierbei entweichenden Gase in alkalische Jodjodkaliumlösung nachweisen.

4.930 mg im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknete Substanz gaben beim Erhitzen auf 130° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0.302 mg.

Ber. für $C_{29}H_{21}NO_2 + \frac{1}{2} CH_3COCH_3$: CH_3COCH_3 6.53%;
gef.: 6.12%.

Analyse der im Vakuum bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz:

5.200 mg Substanz gaben 15.970 mg CO_2 und 2.372 mg H_2O .

Ber. für $C_{29}H_{21}NO_2$: C 83.82, H 5.10%;
gef.: C 83.76, H 5.10%.

Der Körper ist in Äther und Ligroin unlöslich, er läßt sich aus Chloroform und ebenso aus wenig Benzol umkristallisieren. Er löst sich beträchtlich in kaltem, sehr leicht in siedendem Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin und kann daraus durch Wasserzusatz in Nadelchen gefällt werden. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich bei sorgfältigem Verreiben.

ms - (3 - A m i n o p h e n y l) - d i n a p h t h o p y r a n ($C_{27}H_{19}NO$).

0.8 g *ms*-(3-Acetaminophenyl)-dinaphthopyran werden in 100 cm³ 10%iger alkoholischer Kalilauge sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht, von geringen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit und durch Eingießen in Wasser gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton und Pyridin erhält man bergkristallähnliche schwach gelbliche Prismen mit aufgesetzter Pyramide, die bei 239° sintern und bei 242—243° ohne Gasentwicklung konstant schmelzen.

Der Körper ist fast unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in der Kälte schon sehr leicht löslich in Pyridin und Aceton. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist er unlöslich, in heißer mit goldgelber Farbe und grüner Fluoreszenz. In konzentrierter Salzsäure tritt erst nach einigen Stunden Rotfärbung ohne Lösung ein; heiße konzentrierte Salpetersäure gibt rote Lösungen.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

5.292 mg Substanz gaben 16.827 mg CO_2 und 2.450 mg H_2O .

Ber. für $C_{27}H_{19}NO$: C 86.83, H 5.13%;
gef.: C 86.72, H 5.18%.

Über halogenierte *o*-Anisidine

(XXX. Mitteilung über Bromphenole)

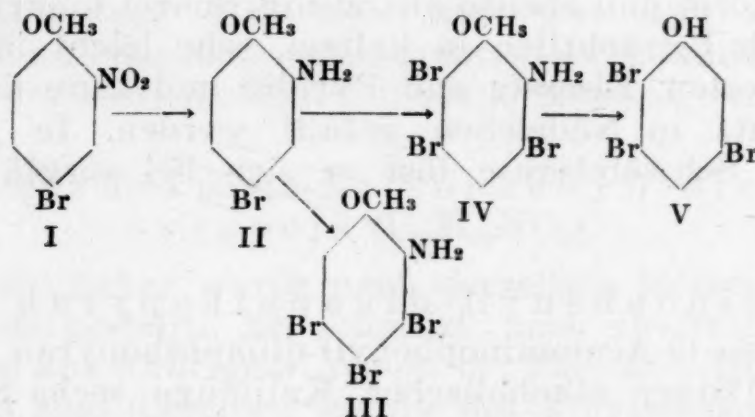
Von

Moritz Kohn und Regine Kramer

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

M. Kohn und H. Karlin¹ haben im verflossenen Jahre über Versuche berichtet, die sie angestellt haben, um zu einem das Brom in der *p*-Stellung zum Methoxyl enthaltenden Tribromanisidin, dem 1-Methoxy-2-Amino-3,4,5-Tribrombenzol (III), zu gelangen. Zu diesem Zwecke haben M. Kohn und H. Karlin als Ausgangsmaterial sich des *o*-Nitroanisols bedient. Durch Übergießen mit Brom wurde das 2-Nitro-4-Bromanisole (I)



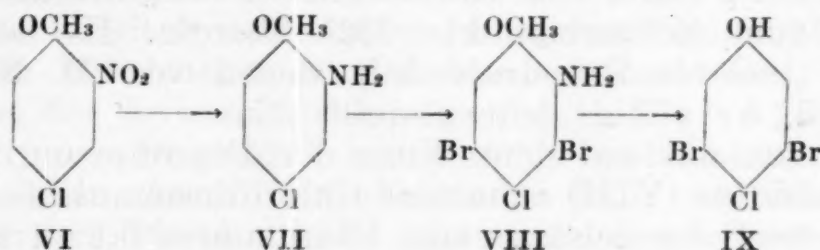
erhalten. Durch Reduktion des *o*-Nitro-*p*-Bromanisols (I) mit Zinn und Salzsäure wurde das zugehörige Bromanisidin (1-Methoxy-2-Amino-4-Brombenzol) (II) gewonnen, durch dessen Bromierung das ein Bromatom in der *p*-Stellung zum Methoxyl enthaltende Tribrom-*o*-Anisidin, das 1-Methoxy-2-Amino-3, 4, 5-Tribrombenzol (III), entstehen sollte.

M. Kohn und H. Karlin haben indes gezeigt, daß statt des genannten Körpers wiederum das auch durch direkte Bromierung des Anisidins entstehende Tribromanisidin (1-Methoxy-2-Amino-3, 5, 6-Tribrombenzol) (IV) gebildet wird. Denn durch Eliminierung der Aminogruppe auf dem Wege der Diazotierung und darauffolgende Entmethylierung des Anisols wurde auch hier ein Tribromphenol erhalten, welches mit dem von Bamberger und Kraus² entdeckten 2, 3, 5-Tribromphenol (V) identisch ist. Daher ist das ausgehend vom *o*-Nitroanisole darstellbare Tribromanisidin ebenfalls das 2-Amino-3, 5, 6-Tribromanisole (IV).

¹ Monatshefte f. Chemie 48, 613 f.² Berl. Ber. 39, 4251.

In der XXIX. Mitteilung über Bromphenole wurde diese interessante Umlagerung durch die Annahme erklärt, daß bei der Bromierung des Bromanisidins (1-Methoxy-2-Amino-4-Brombenzols) (II) das Bromatom aus der *p*-Stellung in die *o*-Stellung zum Methoxyl tritt.

Es erschien daher wichtig, zu prüfen, ob bei der Halogenierung anderer halogenierter Anisidine, ebenso wie in dem bereits studierten Fall, ein zum Methoxyl ursprünglich para-ständiges Halogenatom in die *o*-Stellung zum Hydroxyl treten kann. Wir haben unsere darauf bezüglichen Versuche mit dem *p*-Chlor-*o*-Nitroanisol (VI)



ausgeführt. Letzteres kann auf folgendem Wege dargestellt werden: *p*-Chlorphenol wird durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Kalilauge in *p*-Chloranisol und dieses durch vorsichtige Nitrierung mit einem Gemisch von farbloser und rauchender Salpetersäure in das *p*-Chlor-*o*-Nitroanisol³ (VI) umgewandelt. Reverdin hat für den gleichen Zweck bloß rauchende Salpetersäure verwendet. Durch die Reduktion des Chlornitroanisols mit Zinn und Salzsäure wird das von Reverdin und Eckhard⁴ beschriebene Chlor-*o*-Anisidin (VII) (1-Methoxy-2-Amino-4-Chlorbenzol) erhalten. Die Bromierung des Chloranisidins verläuft in Eisessiglösung, wie wir gefunden haben, sehr glatt, unter Bildung eines Chlordibromanisidins. Letzteres ist, wie wir zeigen konnten, das normale Bromierungsprodukt, das 1-Methoxy-2-Amino-3, 5-Dibrom-4-Chlorbenzol (VIII). Eine Wanderung des Chloratoms aus der *p*-Stellung in die *o*-Stellung zum Methoxyl hat hier nicht stattgefunden. Um dies nachzuweisen, haben wir das Bromierungsprodukt (VIII) in stark schwefelsaurer alkoholischer Lösung diazotiert, die Diazolösung verkocht und ein Chlordibromanisol vom F.P. 79° isoliert, das bei der Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig ein Chlordibromphenol (IX) vom F.P. 120° und dem Siedepunkt 317—319° (unkorr.) lieferte.

Das 4-Chlor-3, 5-Dibromphenol (IX) ist aber im hiesigen Laboratorium von M. Kohn und G. Dömötör⁵ vor zwei Jahren dargestellt worden. Das von den Genannten gewonnene *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol siedet nach ihren Angaben bei 320

³ Reverdin, Berl. Ber. 29, 2549.

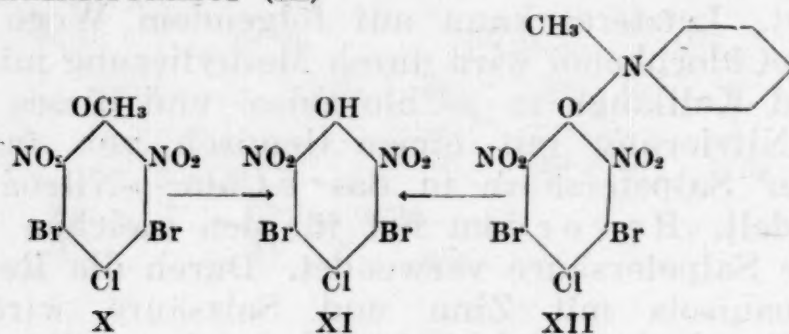
⁴ Reverdin und Eckhard, Berl. Ber. 32, 2623.

⁵ Monatshefte f. Chemie 47, 207 f. (1926).

bis 321° und schmilzt bei 121°. Das Anisol schmilzt nach K o h n und D ö m ö t ö r bei 82°.

Es kann nach den erwähnten von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r vorliegenden Angaben kein Zweifel obwalten, daß unser Chlordibromphenol das 1-Oxy-3, 5-Dibrom-4-Chlorbenzol (IX) ist. Wir haben aber überdies, da wir im hiesigen Laboratorium von der Arbeit von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r noch ausreichende Mengen des von ihnen dargestellten *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenols (IX) vorgefunden hatten, aus letzterem ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkte 130—131° bereitet. Dieses Benzoylderivat stimmt seinem Schmelzpunkte nach mit dem aus unserem *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol dargestellten Benzoylderivate vom Schmelzpunkte 132° überein. Es ist also die Identität unserer Präparate mit denen von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r völlig sichergestellt.

Das von uns auf dem Wege der Diazotierung des Chlordibromanisidins (VIII) erhaltene Chlordibromanisols haben wir mit Salpeter-Schwefelsäure zum Dimitroprodukt nitriert. Dieses Chlordibromdinitroansol (X)

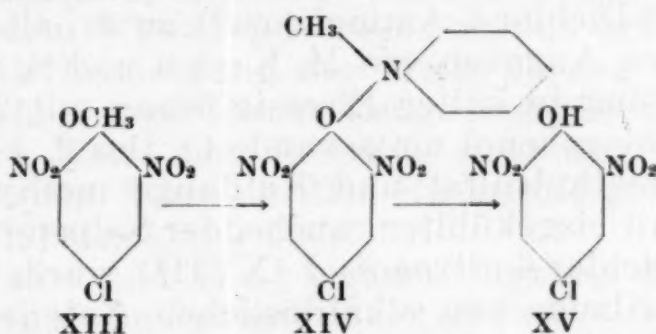


hatten seinerzeit M. K o h n und G. D ö m ö t ö r⁶ durch Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig entmethyliert und dabei das 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrophenol (XI) erhalten. Wir haben, um den Identitätsnachweis unseres *p*-Chlordibromanisols mit der Verbindung von M. K o h n und G. D ö m ö t ö r noch weiter zu vervollständigen, unser Nitrierungsprodukt nicht wie M. K o h n und G. D ö m ö t ö r mit Bromwasserstoff-Eisessig, sondern mit Pyridin behandelt, weil wir gleichzeitig auch prüfen wollten, ob das in früheren Arbeiten von M. K o h n und seinen Mitarbeitern verwendete Entmethylierungsverfahren durch Einwirkung von Pyridin auf Di- und Trinitroanisele auch in diesem Falle durchführbar ist. Das Nitrierungsprodukt (X) wird beim Erhitzen mit Pyridin rasch angegriffen unter Bildung von XII und man erhält beim Ansäuern eine kristallinische Ausscheidung, welche nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther den F.P. 147° zeigt. M. K o h n und G. D ö m ö t ö r geben für ihr Chlordibromdinitrophenol den F.P. 149° an. Die Addition des Pyridins hat sich somit auch hier in der erwarteten Weise abgespielt, indem das *N*-Methyl-Pyridiniumsalz des Chlordibromdinitrophenols (XII)

⁶ A. a. O.

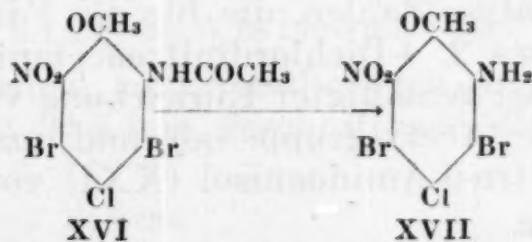
gebildet wird, aus dem beim Ansäuern das freie Chlordibromdinitrophenol (XI) abgeschieden wird.

Wir haben, da wir ehemals *p*-Chloranisol für die im vorangehenden bereits beschriebenen Versuche uns bereiten mußten, das *p*-Chloranisol durch Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure in das 4-Chlor-2, 6-Dinitroanisol (XIII) umgewandelt. Körner⁷ hat die gleiche Verbindung aus dem 2, 6-Dinitro-4-Chlorphenolsilber durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt. Unsere Substanz zeigt den F.P. 64°, während Körner für sein *p*-Chlordinitroanisol den F.P. 65·4° angibt. Wir haben die Einwirkung von Pyridin auf das *p*-Chlordinitroanisol (XIII) vorgenommen. Denn es erschien uns von Interesse, auch bei einem weniger stark mit Substituenten beladenen Dinitrokörper den Vorgang zu untersuchen und dadurch festzustellen, wie weit die Grenzen der Anwendbarkeit der von M. Kohn und seinen Mitarbeitern bei Di- und Trinitroäthern beobachteten Pyridinreaktion reichen. Auch im vorliegenden Falle vollzieht sich die Umsetzung mit Pyridin ganz glatt in der erwähnten Weise. Das *p*-Chlordinitroanisol (XIII)



wird, wie wir festgestellt haben, von Pyridin in der Hitze leicht angegriffen und man erhält nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung des *N*-Methyl-Pyridiniumsalzes des *p*-Chlordinitrophenols (XIV) das freie *p*-Chlordinitrophenol (XV) vom F.P. 79°, während die Angaben des Schrifttums 80·5°, 81°, 81·5° bis 82°⁸ sind.

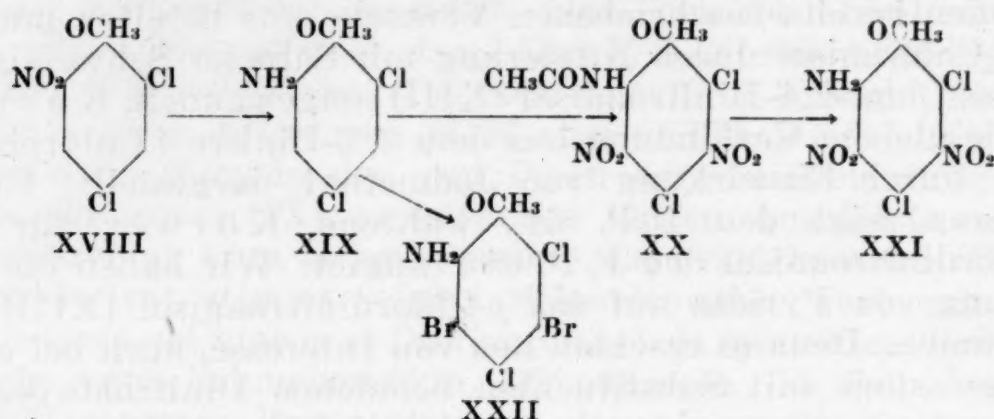
Zur Charakterisierung des *p*-Chlordibromanisidins (VIII) mag noch bemerkt werden, daß sein Acetylderivat durch Salpeter-Schwefelsäure zu 3, 5-Dibrom-4-Chlor-6-Nitro-2-Aminoacetanisol (XVI) nitriert werden kann. Letzteres wird unter Anwendung konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entacetyliert und liefert das erwartete Chlordibromnitro-*o*-Anisidin (1-Methoxy-2-Amino-3, 5-Dibrom-4-Chlor-6-Nitrobenzol (XVII).



⁷ Gazz. chim. ital. 4, 396.

⁸ Beilstein, VI, 260.

Außer dem *p*-Chloranisidin haben wir zum Gegenstande unserer Untersuchung auch das 2, 4-Dichloranisidin (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Aminobenzol) (XIX)



gemacht. Die analoge Bromverbindung, das 1-Methoxy-2, 4-Dibrom-6-Aminobenzol hat St a e d e l⁹ vor vielen Jahren durch Reduktion des Dibromnitroanisols (1-Methoxy-2, 4-Dibrom-6-Nitrobenzols) mit Zinn und Salzsäure dargestellt und als eine ölige Flüssigkeit beschrieben. Um das Dichloranisidin (XIX) (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Aminobenzol) zu erhalten, haben wir Phenol nach den Angaben von M. K o h n und S. S u ß m a n n¹⁰ durch Chlorierung in kalter Eisessiglösung mit 2 Molen Chlor in das 2, 4-Dichlorphenol umgewandelt. Das 2, 4-Dichlorphenol wurde mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert und der Methyläther mit eisgekühlter rauchender Salpetersäure nitriert. Das rohe 2, 4-Dichlor-6-nitroanisol (XVIII) wurde durch Extrahieren mit Kalilauge von alkalilöslichen Anteilen befreit und hat nach dem Umkristallisieren den F. P. 42° gezeigt.

H u g o u n e n q¹¹ hat gleichfalls rauchende Salpetersäure für die Nitrierung des Dichloranisols benutzt und gibt für sein Dichlornitroanisol den F. P. 44° an. Wir haben uns auch überzeugt, daß unser Dichlornitroanisol bei der Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig das 2, 4-Dichlor-6-Nitrophenol vom F. P. 124° ergibt. Das 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisol (XVIII) wurde durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in das ölige, bisher unbekannte Dichloranisidin (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-6-Aminobenzol) (XIX) übergeführt. Durch Kochen des Dichloranisidins mit Essigsäureanhydrid erhält man das 2, 4-Dichloracetanisidid vom F. P. 72°. Das Acetylderivat ist, wie wir gefunden haben, durch Salpeter-Schwefelsäure gut nitrierbar und das so gewinnbare Dinitroprodukt liefert bei der Analyse Zahlen, die für die Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}_2$ entscheiden. Dieses 2, 4-Dichlordinitroacetanisidid (XX) vom F. P. 219° spaltet bei gemäßigter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure die Acetylgruppe ab und man erhält das 2, 4-Dichlor-3, 5-Dinitro-6-Aminoanisol (XXI) vom F. P. 135°.

⁹ Annalen 217, 63.

¹⁰ Monatshefte f. Chemie 46, 575 f. (1925).

¹¹ Ann. chim. (6), 20, 517.

In Eisessiglösung nimmt das 2, 4-Dichloranisidin (XIX) leicht Brom auf. Das abgesaugte, rohe Bromierungsprodukt wird beim Kochen mit Wasser zu einem Öl verflüssigt. Das kristallinisch erstarrte Öl läßt sich aus wäßrigem Alkohol sowie aus Ligroin umkristallisieren. Aus beiden Lösungsmitteln wird eine Substanz von F.P. 83° erhalten, deren Analysen beweisen, daß ein Dichlordibromanisidin, das 1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 5-Dibrom-6-Aminobenzol (XXII) vorliegt. Der niedrige Schmelzpunkt ist bei einem so hoch halogenierten Körper besonders auffallend.

Es ist beabsichtigt, das Dichlordibromanisidin, welches ein leicht zugänglicher Körper ist, zum Gegenstande weiterer Untersuchungen zu machen.

Darstellung des 4-Chlor-2-Nitroanisols (VI), ausgehend vom p-Chlorphenol.

50 g des käuflichen, reinen *p*-Chlorphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und unter Kühlung geschüttelt. Dann wird das Gemisch in einem Weithalskolben unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Die Reaktion muß nach Beendigung der Methylierung stark alkalisch sein; widrigenfalls muß frische Lauge zugegeben und neuerlich erhitzt werden. Nach dem Erkalten zieht man mit Äther aus und destilliert den Äther ab. Der Rückstand geht zum größten Teil bei 193—197° (unkorr.) über.

Beilstein und Kurbatow¹² geben den Siedepunkt 198—202°, Peratoner und Ortoleva¹³ den Siedepunkt 197.7° an.

25 g des so bereiteten, reinen *p*-Chloranisols werden mit der gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure, die aus einem Gemisch gleicher Volumsmengen rauchender und farbloser Salpetersäure besteht, in kleinen Anteilen unter Kühlung versetzt. Nachdem mehr als die Hälfte der Salpetersäure zugefügt wurde, scheidet sich ein festes Produkt aus. Man gibt den Rest der Salpetersäure hinzu, läßt fünf Minuten stehen, gießt in viel Wasser, saugt ab, extrahiert nachher zwei- bis dreimal mit heißer, 3%iger Kalilauge, um die alkalilöslichen Anteile zu entfernen, saugt wieder ab und kristallisiert aus Alkohol um. Lichtgelbe Kristalle vom F. P. 96°¹⁴. Reverdin gibt den F. P. 98° an.

Reduktion des 4-Chlor-2-Nitroanisols (VI) zum 4-Chlor-2-Aminoanol (VII).

25 g trockenen, umkristallisierten 4-Chlor-2-Nitroanisols verreibt man mit 30 g fein geschnittenen Zinns und übergießt

¹² Ann. 176, 30.

¹³ Gazz. chim. ital. 28, I, 226.

¹⁴ Reverdin, Berl. Ber. 29, 2599; Reverdin und Eckhard, Berl. Ber. 32, 2623.

mit 120 cm^3 konzentrierter Salzsäure. Man verbindet den Kolben sofort mit einem nicht zu engen Steigrohr und schüttelt kräftig. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und gerät schließlich ins Aufsieden. Wenn die Reaktion heftiger wird, muß abgekühlt werden, um zu vermeiden, daß ein Teil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert wird. Es scheidet sich das Zinn-doppelsalz des 4-Chlor-2-Aminoanisols aus. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion erwärmt man eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe der festen Substanz in heißem Wasser sich völlig klar auflöst. Der Kolbeninhalt wird dann mit 100 cm^3 Wasser verdünnt (wenn möglich durch Abgießen das unangegriffene Zinn entfernen). Dann gibt man, um das Chloranisidin in Freiheit zu setzen, unter Kühlung überschüssiges Ätzkali in Form einer 50%igen Lösung zu. In die stark alkalische Lösung wird ein kräftiger Wasserdampfstrom eingeleitet. In der Vorlage sammelt sich eine weiße, ölige Flüssigkeit. Das Öl erstarrt bald kristallinisch. Man saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. F. P. 82° ¹⁵.

Chlordibrom-*o*-Anisidin (VIII). 3, 5-Dibrom-4-Chlor-2-Aminoanisol.

20 g des durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten *p*-Chlor-*o*-Anisidins (1 Mol) löst man in möglichst wenig Eisessig in einem Weithalskolben und versetzt unter Kühlung mit der theoretischen Menge Brom (2 Mole) in kleinen Anteilen. Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, scheidet sich ein fester Körper aus. Man läßt völlig erkalten, saugt den Niederschlag auf einem trockenen Saugfilter ab und wäscht mit wenig kaltem Eisessig nach. Es muß jede Berührung mit Wasser beim Absaugen des Rohproduktes peinlichst vermieden werden, da die noch nicht gereinigte Substanz mit Wasser sofort eine Schwarzfärbung gibt. Der aus konzentriertem Alkohol umkristallisierte Körper vom F. P. 113° ist schwach lila gefärbt und läßt bei mikroskopischer Betrachtung prismatische Nadeln erkennen.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.406 mg Substanz lieferten 5.380 mg CO_2 u. 0.96 mg H_2O .
 - II. 5.060 mg " " 0.213 cm^3 N bei 18° u. 736 mm.
 - III. 0.1969 g " " nach Zeisel 0.1472 g AgJ.
 - IV. 0.3204 g " " Baubigny und Chavanne 0.5392 g AgBr + AgCl, während sich für 0.3204 g $\text{C}_7\text{H}_6\text{ONClBr}_2$ 0.5273 g Halogensilber berechnen.
- Gef.: I. 27.14% C, 1.98% H; II. 4.78% N; III. 9.87% OCH_3 .
 Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{ONClBr}_2$: 26.64% C, 1.91% H, 4.44% N, 9.83% OCH_3 .

4-Chlor-3, 5-Dibromanisol aus 3, 5-Dibrom-4-Chlor-2-Aminoanisol (VIII).

100 g des gut gepulverten 3, 5-Dibrom-4-Chlor-2-Aminoanisols werden in einen Runkolben mit langem, schmalem Hals

¹⁵ Reverdin und Eckhard, Berl. Ber. 32, 2623.

eingetragen und mit 570 cm^3 Alkohol übergossen. Nun gibt man in kleinen Anteilen 100 g konzentrierter Schwefelsäure hinzu unter Schütteln und zeitweiligem Abkühlen. Dann wird die theoretisch berechnete Menge fein gepulverten Natriumnitrits (mit einem 10%igem Überschuß) in kleinen Anteilen innerhalb einer Stunde eingetragen. Man schüttelt darauf kräftig eine Stunde lang, bis ein deutlicher Aldehydgeruch auftritt. Zur Vervollständigung der Reaktion und zur Zerstörung der Diazoverbindung erhitzt man zwei Stunden unter Rückfluß auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Dann schüttet man die klar gewordene, rot gefärbte Lösung in Wasser, wobei ein ziegelroter Niederschlag ausfällt, den man absaugt, mit Wasser gut nachwäscht und scharf trocknet. Zum Zweck der Reinigung wird das Rohprodukt zweimal destilliert. Die zu einer festen, weißen Masse erstarrende Hauptfraktion geht um 296° herum bei einem Druck von 748 mm über. Man kristallisiert aus Alkohol um. F. P. 79° .

I. 0.3838 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.3092 g AgJ.

II. 0.3657 g " " " Baubigny und Chavanne 0.6367 g AgBr +
+ AgCl, während sich für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OClBr}_2$ 0.6319 g Halogensilber berechnen.

Gef.: 10.64% OCH_3 ;

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OClBr}_2$: 10.33% COH_3 .

M. Kohn und G. Dömötör¹⁶ geben den F. P. 82° an.

4-Chlor-3, 5-Dibromphenol (IX).

5 g des destillierten 4-Chlor-3, 5-Dibromanisols werden in einem Einschliffkolben in 20 cm^3 Eisessig gelöst und mit 10 cm^3 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt 4–5 Stunden unter Rückfluß. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde einige Kubikzentimeter rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach beendigter Reaktion wird die Lösung in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Man saugt ab, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und unterwirft den Körper einer Destillation. Der Hauptanteil geht bei 317 – 319° und einem Druck von 759 mm über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen, weißen Masse. Man kristallisiert aus Petroläther um. F. P. 118° .

M. Kohn und G. Dömötör geben den F. P. 121° an.

0.1161 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne 0.2036 g AgBr +
+ AgCl, während sich für 0.1161 g $\text{C}_6\text{H}_3\text{OClBr}_2$ 0.2104 g AgBr + AgCl berechnen.

Benzoylderivat des 4-Chlor-3, 5-Dibromphenols.

5 g des umkristallisierten 4-Chlor-3, 5-Dibromphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20%iger Kalilauge übergossen und so lange ge-

¹⁶ Monatshefte f. Chemie 47, 207 f. (1926).

schüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwindet. Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt nachher ab und kristallisiert aus Alkohol um. Feine, dünne Nadeln vom F. P. 132°.

I. 4·938 mg Substanz lieferten 7·320 mg CO₂ u. 0·91 mg H₂O
 II. 0·2668 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·3579 g AgBr +
 + AgCl, während sich für 0·2668 g C₁₃H₇O₂ClBr₂ 0·3547 g Halogensilber be-
 rechnen.

Gef.: 40·43% C, 2·06 H.

Ber. für C₁₃H₇O₂ClBr₂: 39·96% C, 1·80% H.

Aus dem im Laboratorium noch vorhandenen, von M. Kohn und G. Dömötör¹⁷ dargestellten *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol haben wir ein Benzoylderivat vom F. P. 130° bereitet. Dieses Benzoylderivat stimmt seinem Schmelzpunkte nach mit dem aus unserem *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol dargestellten Benzoylderivate überein.

4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitroanisol (X).

5 g destillierten, fein gepulverten 4-Chlor-3, 5-Dibromanisols werden in kleinen Portionen in 60 cm³ rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Nach vollständiger Auflösung werden 60 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zugefügt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Man läßt drei Minuten stehen, gießt in Eiswasser, saugt den abgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol um, wobei weiße Nadeln erhalten werden.

Entmethylierung des 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitroanisols (X) durch Einwirkung von Pyridin zum 1-Oxy-4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol (XI).

Die trockene, umkristallisierte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit überschüssigem Pyridin übergossen und 5—10 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Nach beendeter Reaktion gießt man in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt stehen, saugt nachher den gelben, kristallinischen Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und kristallisiert aus Benzol-Petroläther um. F. P. 146—147°. M. Kohn und G. Dömötör¹⁸ geben für ihr durch Entmethylierung mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig gewonnenes Chlordibromdinitrophenol den F. P. 149° an.

4-Chlor-2, 6-Dinitroanisol (XIII) aus *p*-Chloranisol.

10 g *p*-Chloranisols werden in 20 cm³ rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen. Zur

¹⁷ A. a. O.

¹⁸ A. a. O.

Lösung fügt man 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und zuletzt 10 cm^3 rauchender Salpetersäure hinzu. Das Nitrierungsgemisch wird auf Eis gegossen. Man läßt es zwei Stunden stehen, saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. F. P. 64° .

K ö r n e r ¹⁹ gibt für die gleiche Verbindung, die er aus dem 2, 6-Dinitro-4-Chlorphenolsilber durch Einwirkung von Jodmethyl gewonnen hat, den F. P. 65.4° an.

Entmethylierung des 4-Chlor-2, 6-Dinitroanisols (XIII) durch Einwirkung von Pyridin.

Die trockene, umkristallisierte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der vierfachen Gewichtsmenge Pyridin übergossen und 15–20 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Die Reaktion ist dann beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe eine klare Lösung gibt. In diesem Falle gießt man alles in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt einige Stunden stehen, saugt den gelben Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und kristallisiert schließlich aus Ligroin und wenig Petroläther. Gelbe, lange Nadeln vom F. P. 79° .

Die Angaben des Schrifttums sind 80.5° , 81° , 81.5 – 82° .

4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Aminoacet-6-Nitroanisol (XVI).

20 g des trockenen, gepulverten 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Aminoanisols werden in einem trockenen Weithalskolben mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrids versetzt und am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht. Dann gießt man in Wasser, wobei sich das 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Acetanisidid als braunes, allmählich kristallinisch erstarrendes Öl abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gut nach und trocknet scharf im Vakuum. Das trockene, fein gepulverte Acetylderivat nitriert man in der folgenden Weise: 5 g Substanz werden in kleinen Anteilen unter Kühlung und kräftigem Rühren in ein Gemisch von 30 cm^3 rauchender Salpetersäure und 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nachdem die Substanz in Lösung gegangen ist, gießt man die dunkelrote Flüssigkeit in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Alkohol um, wobei man rein weiße Nadeln erhält, die über 215° verkohlen, ohne zu schmelzen.

I. 4.684 mg Substanz lieferten 0.287 cm^3 N bei 17° u. 728 mm.

II. 0.2895 g " " nach Zeisel 0.1731 g AgJ.

Gef.: I. 6.91% N; II. 7.89% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{ClBr}_2$: 6.96% N, 7.70% OCH_3 .

¹⁹ A. a. O.

schüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwindet. Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt nachher ab und kristallisiert aus Alkohol um. Feine, dünne Nadeln vom F. P. 132°.

I. 4.938 mg Substanz lieferten 7.320 mg CO₂ u. 0.91 mg H₂O

II. 0.2668 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0.3579 g AgBr + AgCl, während sich für 0.2668 g C₁₃H₇O₂ClBr₂ 0.3547 g Halogensilber berechnen.

Gef.: 40.43% C, 2.06 H.

Ber. für C₁₃H₇O₂ClBr₂: 39.96% C, 1.80% H.

Aus dem im Laboratorium noch vorhandenen, von M. Kohn und G. Dömötör¹⁷ dargestellten *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol haben wir ein Benzoylderivat vom F. P. 130° bereitet. Dieses Benzoylderivat stimmt seinem Schmelzpunkte nach mit dem aus unserem *p*-Chlor-*m-m*-Dibromphenol dargestellten Benzoylderivate überein.

4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitroanisol (X).

5 g destillierten, fein gepulverten 4-Chlor-3, 5-Dibromanisols werden in kleinen Portionen in 60 cm³ rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Nach vollständiger Auflösung werden 60 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zugefügt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Man läßt drei Minuten stehen, gießt in Eiswasser, saugt den abgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol um, wobei weiße Nadeln erhalten werden.

Entmethylierung des 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitroanisols (X) durch Einwirkung von Pyridin zum 1-Oxy-4-Chlor-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol (XI).

Die trockene, umkristallisierte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit überschüssigem Pyridin übergossen und 5—10 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Nach beendeter Reaktion gießt man in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt stehen, saugt nachher den gelben, kristallinen Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und kristallisiert aus Benzol-Petroläther um. F. P. 146—147°. M. Kohn und G. Dömötör¹⁸ geben für ihr durch Entmethylierung mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig gewonnenes Chlordibromdinitrophenol den F. P. 149° an.

4-Chlor-2, 6-Dinitroanisol (XIII) aus *p*-Chloranisol.

10 g *p*-Chloranisols werden in 20 cm³ rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen. Zur

¹⁷ A. a. O.

¹⁸ A. a. O.

Lösung fügt man 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und zuletzt 10 cm^3 rauchender Salpetersäure hinzu. Das Nitrierungsgemisch wird auf Eis gegossen. Man läßt es zwei Stunden stehen, saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. F. P. 64° .

K ö r n e r ¹⁹ gibt für die gleiche Verbindung, die er aus dem 2, 6-Dinitro-4-Chlorphenolsilber durch Einwirkung von Jodmethyl gewonnen hat, den F. P. 65.4° an.

Entmethylierung des 4-Chlor-2, 6-Dinitro-anisols (XIII) durch Einwirkung von Pyridin.

Die trockene, umkristallisierte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der vierfachen Gewichtsmenge Pyridin übergossen und 15–20 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Die Reaktion ist dann beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe eine klare Lösung gibt. In diesem Falle gießt man alles in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt einige Stunden stehen, saugt den gelben Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und kristallisiert schließlich aus Ligroin und wenig Petroläther. Gelbe, lange Nadeln vom F. P. 79° .

Die Angaben des Schrifttums sind 80.5° , 81° , 81.5 – 82° .

4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Aminoacet-6-Nitro-anisol (XVI).

20 g des trockenen, gepulverten 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Aminoanisols werden in einem trockenen Weithalskolben mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrids versetzt und am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht. Dann gießt man in Wasser, wobei sich das 4-Chlor-3, 5-Dibrom-2-Acetanisidid als braunes, allmählich kristallinisch erstarrendes Öl abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gut nach und trocknet scharf im Vakuum. Das trockene, fein gepulverte Acetylderivat nitriert man in der folgenden Weise: 5 g Substanz werden in kleinen Anteilen unter Kühlung und kräftigem Rühren in ein Gemisch von 30 cm^3 rauchender Salpetersäure und 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nachdem die Substanz in Lösung gegangen ist, gießt man die dunkelrote Flüssigkeit in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Alkohol um, wobei man rein weiße Nadeln erhält, die über 215° verkohlen, ohne zu schmelzen.

I. 4.684 mg Substanz lieferten 0.287 cm^3 N bei 17° u. 728 mm.

II. 0.2895 g " " nach Zeisel 0.1731 g AgJ.

Gef.: I. 6.91% N; II. 7.89% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{ClBr}_2$: 6.96% N, 7.70% OCH_3 .

¹⁹ A. a. O.

4-Chlor-3, 5-Dibrom-6-Nitro-2-Aminoisol (XVII).

10 g des trockenen, aus Alkohol umkristallisierten 4-Chlor-3, 5-Dibrom-6-Nitro-2-Acetanisidids werden in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf einem siedenden Wasserbade 15–20 Minuten erhitzt. Die Substanz löst sich auf, wobei die Lösung dunkel wird. Man gießt in viel Wasser. Es fällt ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit viel Wasser nachgewaschen und schließlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Schwefelgelbe Prismen vom F. P. 82°.

I. 4.730 mg Substanz lieferten 4.110 mg CO₂ u. 0.75 mg H₂O.
II. 5.190 mg " " 0.375 cm³ N bei 23° u. 731 mm.

Gef.: I. 23.70% C, 1.77% H; II. 8.01% N.

Ber. für C₇H₅O₃N₂ClBr₂: 23.31% C, 1.40% H, 7.77% N.

2, 4-Dichloranisol.

50 g 2, 4-Dichlorphenols²⁰ werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und bei Wasserdampf Temperatur zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten zieht man das abgeschiedene Öl mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers unterwirft man den Rückstand der Destillation. Siedepunkt 222–227° (unkorr.).

2, 4-Dichlor-6-Nitroanisol (XVIII).

20 g des 2, 4-Dichloranisols werden allmählich in 60 cm³ eisgekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr heftig. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen. Es scheidet sich zuerst ein Öl ab, das bald zu einer festen, gelben Masse wird. Man saugt ab und extrahiert mit warmer 3%iger Kalilauge, um die alkalilöslichen Anteile zu entfernen. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man eine weiße Substanz, welche bei 42° schmilzt. Hugouneq²¹ hat an seinem Dichlornitroanisol den F. P. 44° gefunden.

2, 4-Dichlor-6-Nitrophenol.

5 g des umkristallisierten 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisols werden in einem Einschliffkolben in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und mit 10 cm³ 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt zwei Stunden am Rückflußkühler. Nach Verlauf von je einer halben Stunde erfolgt ein weiterer Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Der Kolbeninhalt wird in Wasser ge-

²⁰ Dargestellt nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Sußmann. Monatshefte f. Chemie 46, 590 (1927).

²¹ A. a. O.

gossen. Den Niederschlag saugt man ab, löst in einer möglichst kleinen Menge heißer 3%iger Kalilauge, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und füllt das 2, 4-Dichlor-6-Nitrophenol aus dem Filtrat mit 20%iger Schwefelsäure aus. Man saugt ab und kristallisiert aus wenig Alkohol um. Gelbe Kristalle vom F. P. 124°.

Im Schrifttum sind die Schmelzpunkte 121—122°, 122—123°, und 124°²² angegeben.

Reduktion des 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisols
(XVIII) zum 2, 4-Dichlor-o-Anisidin (XIX).

25 g umkristallisierten 2, 4-Dichlor-6-Nitroanisols, gemischt mit 30 g fein geschnittenen Zinns werden in einem mit Steigrohr versehenen Weithalskolben mit 120 cm³ konzentrierter Salzsäure übergossen und kräftig geschüttelt, wobei die Reaktion unter Erwärmung einsetzt. Die Nitroverbindung schmilzt und schwimmt an der Oberfläche als Öl, welches, ohne mit dem Zinn direkt in Berührung zu kommen, nur schwer reduziert wird. Man sucht daher durch Umschwenken des Kolbens die Berührung so viel als möglich zu bewerkstelligen. Das Öl verschwindet bald und die Mischung wird fest. Um die Reduktion zu vervollständigen, erhitzt man eine kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Reduktionsgemisch wird dann mit 100 cm³ Wasser verdünnt und mit 50%iger, überschüssiger Kalilauge versetzt. Sollte hierbei die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erhitzen, so taucht man den Kolben für kurze Zeit in kaltes Wasser ein. Nach vollständigem Abkühlen wird das nun freie Anisidin mit Äther wiederholt ausgezogen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein braunes, schweres Öl zurück.

2, 4-Dichlor-6-Aminoacetanisol.

15 g des 2, 4-Dichlor-o-Anisidins werden in einem Weithalskolben mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man in Wasser, wobei sich ein weißes Öl abscheidet, das nach längerem Stehen fest wird. Man saugt ab, kristallisiert aus verdünntem Alkohol um und erhält so schneeweiße Prismen vom F. P. 72°.

Die Analysen ergaben:

- I. 9·240 mg Substanz lieferten 0·455 cm³ N bei 20° u. 721 mm.
 - II. 0·1699 g " " nach Zeisel 0·1627 g AgJ.
 - III. 0·2403 g " " " Zeisel 0·2353 g AgJ.
- Gef.: I. 5·44% N; II. 12·65% OCH₃; III. 12·94% OCH₃.
Ber. für C₉H₉O₂NCl₂: 5·98% N, 13·26% OCH₃.

²² Beilstein, VI, 241.

1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 5-Dinitro-6-Acetaminobenzol (XX).

5 g des 2, 4-Dichlor-*o*-Acetanisidids werden in kleinen Anteilen in ein Gemisch von 75 cm³ rauchender Salpetersäure und 50 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen. Das Nitrierungsgemisch wird auf Eisstücke gegossen. Es fällt ein feiner, gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Prismen vom F. P. 219°.

Die Analysen ergaben:

- I. 21.720 mg Substanz lieferten 26.615 mg CO₂ u. 4.425 mg H₂O.
 II. 11.84 mg " " 1.43 cm³ N bei 18° u. 712 mm.
 III. 0.3025 g " " nach Zeisel 0.2151 g AgJ.
 Gef.: I. 33.42% C, 2.28% H; II. 13.27% N; III. 9.39% OCH₃.
 Ber. für C₉H₇O₆N₃Cl₂: 33.33% C, 2.17% H, 12.97% N, 9.55% OCH₃.

Dichlordinitro-*o*-Anisidin (XXI) (1-Methoxy-2, 4-Dichlor-3, 5-Dinitro-6-Aminobenzol).

10 g trockenen, aus Alkohol umkristallisierten Dichlordinitroacetanisidids werden in einem mit einem Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf einem siedenden Wasserbade 15 Minuten erhitzt. Die Substanz löst sich auf, wobei die Lösung dunkel wird. Man gießt in Wasser, saugt das ausgeschiedene Rohprodukt ab und wäscht mit Wasser nach. Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol werden tiefgelbe Prismen vom F. P. 135° erhalten.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.261 mg Substanz lieferten 5.830 mg CO₂ u. 0.95 mg H₂O.
 II. 3.640 mg " " 0.929 mg Halogen.
 Gef.: I. 30.22% C, 2.02% H; II. 25.53% Halogen.
 Ber. für C₇H₅O₅N₃Cl₂: 29.79% C, 1.78% H, 25.15% Halogen.

2, 4-Dichlor-3, 5-Dibrom-6-Aminoanisol (XXII).

Man löst 25 g des 2, 4-Dichlor-6-Aminoanisols in der vierfachen Menge Eisessig und gibt die berechnete Menge mit Eisessig verdünnten Broms zu (2 Mole + 10%igen Überschuß). Die Mischung erwärmt sich ein wenig und wird gekühlt. Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, fällt ein dichter Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Bromierung läßt man 20 Minuten stehen. Der Niederschlag wird unter Ausschluß von Wasser abgesaugt und mit wenig Eisessig nachgewaschen. Auch mit Alkohol darf das Rohprodukt nicht in Berührung gebracht werden, da die noch nicht gereinigte Substanz sofort eine Grünfärbung gibt. Man erhält durch Umkristallisieren aus Eisessig gelb-braune Kristalle von ziemlich hohem Schmelzpunkte. Einmal wurde ein F. P. 169°, ein anderes Mal ein F. P. 160° beobachtet. Diese aus Eisessig umkristallisierte Substanz wird

mit Wasser gekocht, wobei sich ein Öl bildet. Das kristallinisch erstarrte Öl kristallisiert aus wäBrigem Alkohol sowie aus Ligroin. In beiden Fällen erhält man eine Substanz vom F. P. 83° , die bei mikroskopischer Betrachtung Nadeln erkennen läßt.

I. 4.941 mg Substanz lieferten 4.400 mg CO_2 u. 0.82 mg H_2O .

II. 3.741 mg " " 2.463 mg Halogen.

III. 5.054 mg " " 0.200 cm^3 N bei 17.5° u. 728 mm.

IV. 0.3810 g " " nach Zeisel 0.2583 g AgJ.

V. 0.2096 g " " " Baubigny und Chavanne 0.3926 g AgBr +
+ AgCl. während sich für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONCl}_2\text{Br}_2$ 0.3968 g Halogensilber berechnen.

Gef.: I. 24.29 % C, 1.85 % H; II. 65.84 % Halogen; III. 4.46 % N; IV.
8.95 % OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{ONCl}_2\text{Br}_2$: 24.01 % C, 1.44 % H, 4.005 % N, 65.97 % Halogen:
8.86 % OCH_3 .